



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**CARACTERIZAÇÃO RADIOQUÍMICA DO ^{226}Ra , ^{40}K E DOS
ISÓTOPOS DE URÂNIO E TÓRIO NO FOSFOGESSO**

VANESSA PALMIRO PAES

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Aplicações.

Orientadora:
Dra. Barbara Mazzilli

São Paulo
2001

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**CARACTERIZAÇÃO RADIOQUÍMICA DO ^{226}Ra , ^{40}K E
DOS ISÓTOPOS DE URÂNIO E TÓRIO NO FOSFOGESSO**

VANESSA PALMIRO PAES



Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Aplicações.

Orientadora:
Dra. Barbara Mazzilli

SÃO PAULO
2001

*Ao meu querido marido, Walter,
pelos inestimáveis incentivos, e
cujo apoio foi essencial para a
realização deste trabalho.*

AGRADECIMENTOS

À Dra. Barbara Paci Mazzilli, chefe do Departamento de Radioproteção Ambiental e orientadora deste trabalho, pela confiança que depositou em mim, pelos valiosos ensinamentos científicos e pessoais, pelo apoio e grande ajuda nos momentos de dúvidas e dificuldades, pelo acolhimento, liberdade e, especialmente, por sua amizade. Sem falar de sua incontestável competência e profissionalismo, deixo aqui minha enorme admiração pelo ser humano extraordinário que ela é.

À professora Dra. Marlene Sotto Mayor, por ter-me oferecido a oportunidade de ingressar na pesquisa científica.

À Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, pela concessão da bolsa de mestrado.

Ao amigo Marcelo Bessa Nisti, servidor do Departamento de Radioproteção Ambiental, pela preciosa ajuda nos momentos difíceis deste trabalho, pelos ensinamentos e pelo incentivo.

À Sandra Regina, servidora do Departamento de Radioproteção Ambiental, pelas importantes informações fornecidas quanto à metodologia.

Aos colegas Hélio, Marcelo Maduar, Ana Cláudia, Brigitte, Joselene, Donilda, Janete, Marcos, Márcia e a todos os companheiros do Departamento de Radioproteção Ambiental que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste estudo.

Aos professores dos cursos de pós-graduação.

Às empresas que forneceram as amostras necessárias para a realização deste trabalho.

À Prof.a. Dra. Denise Maiolino pelas correções e sugestões.

CARACTERIZAÇÃO RADIOQUÍMICA DOS ISÓTOPOS DE URÂNIO E TÓRIO NO FOSFOGESSO

Vanessa Palmiro Paes

RESUMO

O fosfogesso é um subproduto da indústria de ácido fosfórico e é obtido através da reação da rocha fosfática com o ácido sulfúrico. Aproximadamente 69 milhões de toneladas deste subproduto já foram produzidas pela indústria de fertilizantes no Brasil, cuja produção anual é de 5,4 milhões de toneladas. O acúmulo do fosfogesso, que é empilhado sem um destino próximo, tem se tornado um problema cada vez maior. O objetivo principal deste trabalho é avaliar a concentração de atividade de ^{226}Ra , ^{40}K e dos isótopos de urânio e tório no fosfogesso obtendo informações que poderão servir como subsídio para eventuais aplicações futuras deste material. Uma metodologia foi desenvolvida e testada para determinar ^{238}U , ^{234}U , ^{230}Th , ^{232}Th e ^{228}Th em amostras de rocha fosfática e de fosfogesso. Esta metodologia baseia-se em extração com solvente e resinas de troca iônica. As medidas foram realizadas por espectrometria alfa. Também analisou-se ^{226}Ra , ^{232}Th e ^{40}K por espectrometria gama. Os resultados mostraram que o ^{226}Ra concentrou-se preferencialmente no fosfogesso, de 85 a 100%, o urânio concentrou-se pouco de 4 a 20% no fosfogesso, e o tório concentrou-se em torno de 80% no fosfogesso. A concentração radioativa dos isótopos de urânio variou entre 11 e 1700 Bq/kg. A concentração radioativa dos isótopos de tório variou entre 7 e 850 Bq/kg. A concentração do ^{226}Ra variou entre 22 e 1410 Bq/kg, e a do ^{40}K , entre o limite inferior de detecção e 41 Bq/kg.

RADIOCHEMICAL CHARACTERIZATION OF URANIUM AND THORIUM ISOTOPES IN PHOSPHOGYPSUM

Vanessa Palmiro Paes

ABSTRACT

Phosphogypsum is the by-product of the phosphoric acid industry and it is obtained by reacting phosphate rock with sulfuric acid. Approximately 69 million tons of this by-product have already been produced by the phosphate fertilizer industry in Brazil, whose production is 5.4 million tons per year. The accumulation of phosphogypsum, which is stockpiled and has no close destination, has become more and more problematical. The main objective of this study is to determine activity concentrations of ^{226}Ra , ^{40}K and uranium and thorium isotopes in phosphogypsum, which might help to find out an eventual future application for this material. A methodology has been developed and checked in order to determine ^{238}U , ^{234}U , ^{230}Th , ^{232}Th and ^{228}Th in phosphate rock and phosphogypsum samples. This methodology is based on solvent extraction and ion exchange resins. The measurements were performed by alpha spectrometry. ^{226}Ra , ^{232}Th and ^{40}K were also analysed by gamma spectrometry. The results showed that ^{226}Ra migrates preferentially in the phosphogypsum, from 85 to 100%, a small amount of uranium remains in the phosphogypsum, from 4 to 20%, and thorium concentrated about 80% in the phosphogypsum. The radioactive concentration of uranium isotopes ranged between 11 and 1700 Bq/kg. The radioactive concentration of thorium isotopes ranged between 7 and 850 Bq/kg. The concentration of ^{226}Ra ranged between 22 and 1410 Bq/kg, and for ^{40}K , it ranged between the detection limit and 41 Bq/kg.

SUMÁRIO

	Página
1 Introdução	1
1.1 A produção de ácido fosfórico para fertilizantes fosfatados.....	2
1.2 O fosfogesso.....	6
1.3 Aspectos relevantes sobre a radioquímica do urânio e do tório.....	16
1.3.1 Urânio.....	20
1.3.2 Tório.....	24
1.3.3 Separação de urânio e tório em resina de troca iônica.....	29
1.4 Objetivos do presente trabalho.....	32
2 Metodologia	34
2.1 Obtenção das amostras.....	34
2.2 Homogeneização das amostras sólidas.....	36
2.3 Metodologias disponíveis para análise das amostras.....	38
2.4 Análise por espectrometria gama.....	41
2.4.1 Aspectos relevantes quanto à espectrometria gama.....	41
2.4.2 Procedimento experimental para determinação de ^{226}Ra , ^{232}Th e ^{40}K	43
2.5 Análise por espectrometria alfa.....	47
2.5.1 Aspectos relevantes quanto à espectrometria alfa.....	47
2.5.2 Preparação dos traçadores utilizados.....	49
2.5.3 Procedimento experimental para determinação dos isótopos de urânio e tório.....	51
2.5.4 Precisão e exatidão da análise dos isótopos de urânio e tório.....	60
2.6 Diagrama da metodologia.....	61
2.7 Materiais, equipamentos, reagentes e soluções.....	63
2.7.1 Materiais e equipamentos.....	63
2.7.2 Reagentes e soluções.....	64

	Página
3 Resultados e discussões	66
4 Conclusões e sugestões para trabalhos futuros	78
4.1 Conclusões.....	78
4.2 Sugestões para trabalhos futuros.....	81
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83

1 Introdução

Os efeitos biológicos da radiação ionizante podem ser subdivididos em efeitos determinísticos, que resultam de exposições a doses elevadas de radiação e, para os quais, existe um limiar de dose, e em efeitos estocásticos, que podem ocorrer com pequenas doses, sem que haja um limiar de dose. Os efeitos estocásticos são de natureza probabilística, de forma que a probabilidade de ocorrência de um efeito aumenta com o aumento da dose. Isto implica que, para qualquer exposição à radiação ionizante, por menor que seja a dose, está associada uma probabilidade de ocorrência de um efeito indesejável. Nesse sentido, a proteção radiológica tem como um de seus princípios básicos minimizar as doses.

A radiação natural é responsável pela maior parte da exposição à radiação a que está sujeita a população em geral. Este tipo de radiação inclui fontes externas, tais como radiação cósmica e substâncias radioativas existentes na crosta terrestre e em materiais de construção, e fontes internas, resultantes da inalação e ingestão de substâncias radioativas naturalmente existentes no ar e na dieta alimentar. A população mundial como um todo vem sendo submetida à radiação natural, em uma razão relativamente constante e por um período de tempo bastante longo.

Determinadas práticas ou atividades humanas têm, entretanto, de alguma forma, concentrado os radionuclídeos naturais em níveis significativos sob o ponto de vista radiossanitário, ocasionando um incremento de dose em certos grupos populacionais. Tais situações têm recentemente merecido, por parte da comunidade científica internacional, estudos detalhados que, até então, eram dirigidos aos radionuclídeos artificiais produzidos pela indústria nuclear.

Uma das práticas que gera a concentração de radionuclídeos naturais está associada à utilização da rocha fosfática pela indústria de ácido fosfórico para a produção de fertilizantes fosfatados.

1.1 A produção de ácido fosfórico para fertilizantes fosfatados

Os fertilizantes são essenciais para a agricultura em todo o mundo. São usados para suprir de nutrientes naturais os solos empobrecidos pela erosão ou pelo uso indiscriminado. Estes fertilizantes têm a função de fornecer nutrientes como potássio, fósforo e nitrogênio para as plantas. Geralmente, o nitrogênio é derivado de um material à base de amônia, o potássio vem de sais de potássio, e o fósforo é obtido a partir da rocha fosfática. A porção referente ao nitrogênio contém uma radioatividade negligenciável. A porção referente ao potássio possui uma pequena quantidade de ^{40}K que está de acordo com sua abundância isotópica. Já a porção referente ao fósforo pode conter quantidades substanciais de urânio, tório e seus produtos de decaimento (GUIMOND, 1990).

As principais matérias-primas da indústria de fertilizantes fosfatados são os minérios provenientes de rochas fosfáticas que podem ser de origem sedimentar, ígnea ou metamórfica. As rochas de origem sedimentar representam aproximadamente 85% dos depósitos fosfáticos conhecidos (HABASHI, 1980). Os depósitos mais facilmente minerados são as grandes bacias sedimentárias formadas há aproximadamente 70 milhões de anos e às quais estão associados materiais orgânicos (BECKER, 1989). Os minérios fosfáticos estão sujeitos a uma enorme variação em sua composição. A apatita é o principal mineral dentre a maioria dos depósitos fosfáticos (LEHR & McCLELLAN, 1972).

Geralmente, o mineral básico empregado para produzir o ácido fosfórico é a fluorapatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)\text{F}$), embora existam outros tipos de apatitas como a cloroapatita (troca do F^- por Cl^-), a hidroxiapatita (troca do F^- por OH^-) e a carboxiapatita (troca do F^- por CO_3^{2-}). Os minerais fosfatados de origem sedimentar podem conter urânio por substituição isomórfica do átomo de cálcio pelo de urânio. Os fosfatos de origem

sedimentar contêm tipicamente maiores concentrações de urânio em relação à concentração de tório. Porém, os fosfatos de origem ígnea contêm tipicamente menores concentrações de urânio e uma quantidade apreciável de tório e de terras raras (HABASHI, 1980). Conseqüentemente, a extração e mineração da rocha fosfática, assim como a geração de produtos e subprodutos a partir dela, podem ser fontes de urânio, tório e suas séries de decaimento no meio ambiente.

A radioatividade da rocha fosfática foi provavelmente observada pela primeira vez em 1908, quando Strutt, físico inglês, descobriu que as amostras de tal rocha eram muitas vezes mais radioativas do que a média das rochas da crosta terrestre (HABASHI, 1970). Estudos realizados posteriormente revelaram a presença de urânio, tório e seus produtos de decaimento naquele material rochoso.

Em quase todo o mundo a mineração da rocha fosfática se faz por lavra a céu aberto. Grandes escavadoras móveis retiram a rocha desagregada em grandes blocos que, por sua vez, são britados e transportados para o armazenamento. A rocha britada é então moída e, através de um separador magnético, consegue-se obter a magnetita separada do minério fosfático. Este minério é concentrado em grande parte pelo processo de flotação, resultando em um concentrado impuro de apatita na fase aquosa, que deverá passar por um espessador e um secador para a obtenção, finalmente, de um concentrado fosfático com teor de 35% de P_2O_5 (MALAVOLTA, 1981).

A composição química dos concentrados de rocha fosfática de várias procedências apresenta, em sua maioria, CaO (29-54%), P_2O_5 (24-40%), SiO_2 (0,1-14%), F (1,3-4,1%), CO_2 (0,2-7,3%), SO_3 (0,0-3,3%), Al_2O_3 (0,2-1,8%), Fe_2O_3 (0,1-2,6%), MgO (0,0-2,2%) e Na_2O (0,2-1,5%) (BECKER, 1989).

As maiores reservas mundiais de rochas fosfáticas estão no norte da África, no Marrocos. Em seguida, encontram-se os depósitos peruanos do deserto de Sechura, as reservas norte-americanas, russas e brasileiras. Quanto às reservas brasileiras, as maiores concentrações de minerais fosfáticos ocorrem em Minas Gerais e em Goiás (MALAVOLTA, 1981).

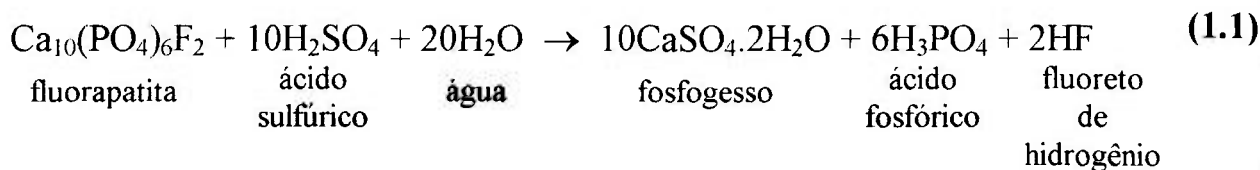
As principais reservas brasileiras de origem ígnea estão localizadas em Anitápolis (Santa Catarina); Jacupiranga, Ipanema e Juquiá (São Paulo); Barreiro, Tapira, Araxá e Salitre (Minas Gerais); Itambé (Bahia); Sumé (Paraíba) e Catalão (Goiás). As principais reservas de origem sedimentar e metassedimentar encontram-se em Olinda (Pernambuco); Coromandel, Patos e Abaeté (Minas Gerais).

Na rocha matriz, o urânio e o rádio estão em equilíbrio. Após o beneficiamento, parece haver uma concentração de 10 a 25% de Ra-226, mas não se dá um rompimento considerável no equilíbrio devido ao processo puramente físico dos estágios de beneficiamento (ROESSLER e col., 1979). Tal rompimento ocorre apenas no momento do processo químico de produção do ácido fosfórico.

A rocha beneficiada, que é utilizada como matéria-prima para a produção de ácido fosfórico é, de modo geral, muito insolúvel. Por este motivo, um ataque químico drástico se faz necessário. São conhecidos dois processos de produção de ácido fosfórico a partir da rocha fosfática: o que se dá por *via seca* e o que ocorre por *via úmida*.

No processo por via seca, a rocha fosfática, juntamente com coque e areia, é tratada em forno elétrico a 1300°C para liberar fósforo elementar em forma de vapor, que é condensado e, em seguida, oxidado a P₂O₅, o qual, com água, produz ácido fosfórico.

Atualmente, o processo por via úmida é utilizado na grande maioria das áreas de produção do ácido fosfórico. Neste caso, a rocha fosfática é tratada com ácido sulfúrico e água, produzindo sulfato de cálcio hidratado (denominado *fosfogesso*), ácido fosfórico e fluoreto de hidrogênio, conforme demonstrado na reação 1.1, a seguir.



Dependendo das condições da reação pode-se obter o fosfogesso semihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) ou dihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Enquanto a razão molar entre o fosfogesso e o ácido fosfórico é de 5:3, a razão de massa é de aproximadamente 3:1, isto é, em torno de 3 toneladas de fosfogesso são geradas para cada tonelada de ácido produzida (HULL & BURNETT, 1996).

Uma vez cristalizado, o fosfogesso é separado da porção líquida por filtração, misturado com água e armazenado. A água do processo é reciclada. O ácido fluorídrico reage com as impurezas de silicato da rocha fosfática não dissolvida e produz SiF_4 , que hidroliza formando o ácido fluorsilícico (H_2SiF_6).

Da reação entre a rocha e o ácido sulfúrico obtém-se a mistura de ácido fosfórico e sulfato de cálcio que pode ser utilizada como um tipo de fertilizante primário denominado *superfosfato simples*. O ácido fosfórico produzido (que é separado do CaSO_4 por filtração) pode reagir com a rocha fosfática para produzir um outro tipo de fertilizante primário: o *superfosfato triplo*. Finalmente, ao reagirem ácido fosfórico e amônia, obtém-se os fertilizantes amonifosfatados. A figura 1.1 ilustra esses processos e seus respectivos produtos.

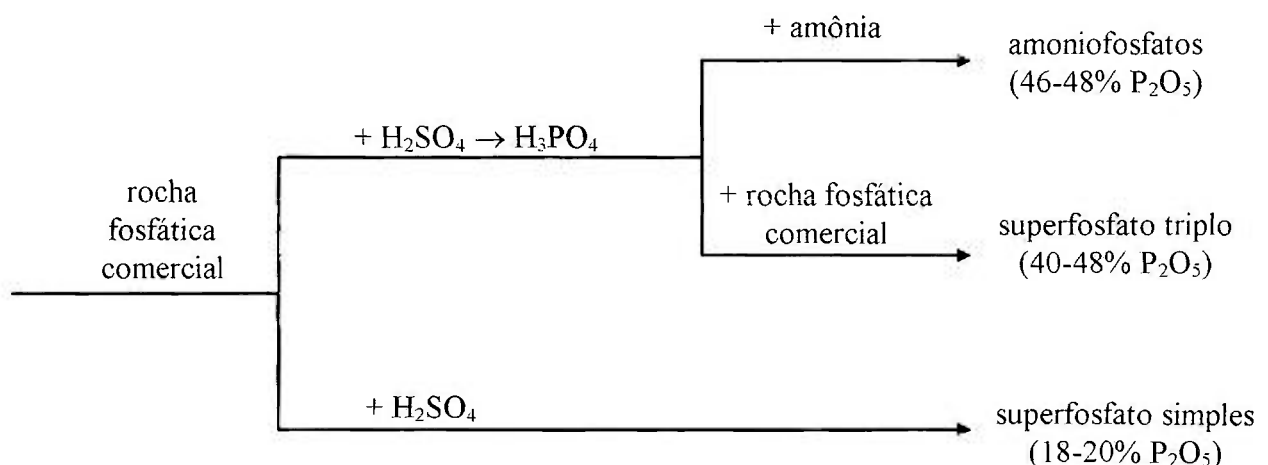


Figura 1.1 - Diagrama de produção de fertilizantes fosfatados primários (GUIMOND, 1990)

Nas rochas fosfáticas, os vários membros das séries naturais do ^{238}U e do ^{232}Th encontram-se em equilíbrio radioativo. Eventualmente, o efeito do intemperismo pode acarretar pequenas mudanças na composição química e mineralógica da rocha, bem como na distribuição dos radionuclídeos das séries naturais de decaimento. Na maioria dos casos, os radionuclídeos da série do ^{238}U encontram-se em equilíbrio pelo menos até o ^{226}Ra . Uma exceção é o radônio, que por ser um gás inerte, emana da rocha matriz ocasionando uma perda de 10% a 20% (HULL & BURNETT, 1996). Após a digestão ácida da rocha, em áreas de produção que utilizam o processo por via úmida, o equilíbrio é quebrado e uma redistribuição dos radionuclídeos acontece. Tal redistribuição pode gerar uma concentração anormal de radionuclídeos no fosfogesso, o que representa um risco cujo impacto deve ser estudado.

A maior parte do ^{226}Ra tende a ir para o fosfogesso, ao passo que de 70% a 85% do ^{238}U fica na fase líquida (OLSZEWSKA-WASIOLEK, 1995). Sendo assim, se o ácido fosfórico for empregado como fonte de fósforo na produção de fertilizantes, como os do tipo amoníofosfatados (Figura 1.1), a concentração radioativa de ^{226}Ra deverá ser relativamente menor se comparada à de ^{238}U . Se a fonte de fósforo provier do ácido fosfórico e da rocha fosfática (cuja mistura gera superfosfato triplo), o fertilizante apresentará altas concentrações de ambos, ^{226}Ra e ^{238}U . Na produção do superfosfato simples, as concentrações de radionuclídeos naturais são proporcionais às da rocha fosfática utilizada, pelo menos em relação ao ^{226}Ra .

1.2 O fosfogesso

Os efeitos biológicos devido à exposição à radiação ionizante são bastante conhecidos apenas para altas doses de radiação. No caso de exposições a baixas doses, os efeitos biológicos são menos conhecidos. Porém até hoje, não se conseguiu estabelecer um valor de dose abaixo do qual haja a garantia da não ocorrência de um efeito biológico. Desta forma, a qualquer valor de dose, por menor que seja, está associada uma probabilidade diferente de zero de ocorrência de um efeito indesejado (ICRP 60, 1990).

Destarte uma possível concentração de radionuclídeos no fosfogesso seria responsável pelo aumento na dose dos indivíduos envolvidos direta ou indiretamente na sua produção, deposição, armazenamento e utilização, representando assim um aumento no risco de ocorrência de efeitos biológicos.

As recomendações de proteção radiológica estabelecem, entre outros aspectos, limites de dose aplicáveis em diferentes circunstâncias. Dentre tais limites, destaca-se aqui um, de particular interesse, aplicável à parcela da população caracterizada como “indivíduo do público”. Esta caracterização considera todo indivíduo de cuja atividade laboral não faz parte a exposição à radiação ionizante, aquele que está exposto somente à radiação natural de fundo. A Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN NE 3.01, 1988) estabelece o valor de 1 mSv como limite máximo anual de dose para indivíduos do público.

O fosfogesso é um resíduo industrial que normalmente apresenta, em sua composição, concentrações baixas de fósforo e fluoreto, elementos traços e alguns radionuclídeos das séries naturais, que podem estar impactando negativamente o meio ambiente. O teor de radionuclídeos no fosfogesso depende de vários fatores, inclusive do processo de produção do ácido fosfórico e do teor de radionuclídeos na rocha usada como matéria-prima, sendo este último bastante variável, dependente da região onde ocorreu a mineração.

As propriedades físicas do fosfogesso são semelhantes às do gesso natural. A densidade real pode variar entre 2,27 e 2,40 g/cm³ (SENES, 1987). A densidade aparente do fosfogesso na pilha foi registrada com variações entre 0,9 e 1,7 g/cm³ (VICK, 1977; KEREN & SHAINBERG, 1981; MAY & SWEENEY, 1984). As condições do processo de produção do ácido fosfórico influenciam na morfologia do cristal do fosfogesso, o que provoca cristais de várias formas diferentes. Os fatores que controlam a forma e o tamanho dos cristais de fosfogesso formados são: o tipo de rocha fosfática, o tamanho das partículas desta rocha, a concentração do ácido fosfórico, o teor de sólidos na pasta de gesso e ácido fosfórico, o excesso de ácido sulfúrico nesta pasta, as impurezas na rocha, a temperatura e as condições de reação (razão de volume, agitação e recirculação) (BECKER, 1989).

As características químicas e mineralógicas do fosfogesso dependem da natureza do minério fosfático, do tipo de processo por via úmida utilizado, da eficiência da área de produção, da idade da pilha e de quaisquer contaminantes que possam ser introduzidos no fosfogesso, na área de produção (ARMAN & SEALS, 1990). Cálcio e sulfato dominam a composição do fosfogesso em aproximadamente 90% (BERISH, 1990). Seu pH é ácido devido aos ácidos fosfórico, sulfúrico e fluorídrico residuais, mas pode alcançar a neutralidade se for lavado ou lixiviado por água. Tal natureza ácida pode ser responsável por manter elementos traços dissolvidos e com mobilidade. Embora o fosfogesso seja constituído principalmente de sulfato de cálcio, há muitas impurezas presentes, inclusive quartzo, fluoretos, fosfatos, matéria orgânica e minerais de alumínio e ferro (RUTHERFORD e col., 1994). A composição elementar do fosfogesso, em sua maioria, varia de acordo com o tipo de processo de obtenção do ácido fosfórico utilizado. A Tabela 1.1 apresenta a composição típica elementar percentual do fosfogesso em diferentes processos.

Tabela 1.1 - Composição típica elementar (%) para o fosfogesso em diferentes processos^a

Componente	Dihidratado	Semihidratado	Semi-dihidratado
CaO	32,5	36,9	32,2
SO ₃	44,0	50,3	46,5
P ₂ O ₅	0,65	1,50	0,25
F	1,2	0,8	0,5
SiO ₂	0,5	0,7	0,4
Fe ₂ O ₃	0,1	0,1	0,05
Al ₂ O ₃	0,1	0,3	0,3
MgO	0,1	-	-
H ₂ O (cristalização)	19,0	9,0	20,0

^a Adaptado de Kouloheris (1980) por Rutherford e col., 1994

Em termos de concentração total, o fosfogesso não poderia ser classificado como um resíduo tóxico, porque não é corrosivo ($2 < \text{pH} < 12,5$) e porque a concentração total média de elementos classificados como tóxicos pela *Environmental Protection Agency*

(EPA) (As, Ba, Cd, Cr, Pb, Hg, Se e Ag) é menor do que o critério para elementos tóxicos da EPA em resíduos perigosos (MAY & SWEENEY, 1984).

Apesar de sua não classificação como resíduo tóxico, o fosfogesso e as soluções usadas no processo de fabricação do ácido fosfórico têm o potencial de poluir o meio ambiente, não só do ponto de vista radiológico, mas também do químico (HULL & BURNETT, 1996). As principais vias de contaminação do homem e do meio ambiente resultantes do armazenamento do fosfogesso em pilhas ao ar livre são:

- a contaminação atmosférica por fluoreto e outros elementos tóxicos;
- a poluição de águas subterrâneas por ânions lábeis, acidez, elementos traços e radionuclídeos;
- a emissão de radônio;
- a inalação de poeira radioativa, e
- a exposição direta à radiação gama.

As Figuras 1.2 e 1.3 apresentam fotos de pilhas brasileiras de fosfogesso localizadas na própria indústria que as gerou.



Figura 1.2



Figura 1.3

Figuras 1.2 e 1.3 – Fotos de pilhas brasileiras de fosfogesso localizadas em Cubatão.

Outros problemas decorrentes do armazenamento do fosfogesso incluem o escoamento na superfície, a erosão e a instabilidade das pilhas. Embora vários autores tenham proposto diferentes métodos para a remoção dos radionuclídeos presentes no fosfogesso, tais procedimentos se mostraram inviáveis do ponto de vista econômico (UNSCEAR, 1993).

Existe o risco de contaminação interna e de exposição direta à radiação gama para os trabalhadores de uma área de produção de ácido fosfórico. Tais funcionários estão freqüentemente em contato com a rocha fosfática e com o fosfogesso. Como a rocha encontra-se sob a forma de um pó finamente dividido, há o risco de inalação de poeira contendo radionuclídeos em todos os locais da área de produção onde aquele pó fica espalhado. Além disto, os trabalhadores estão expostos à radiação gama tanto da rocha fosfática quanto do fosfogesso, principalmente nos locais onde estes materiais ficam estocados.

OLSZEWSKA-WASIOLEK (1995) avaliou as doses recebidas pelos trabalhadores de cinco áreas de produção de ácido fosfórico e fertilizantes na Polônia. Foram medidas taxas de dose absorvida no ar, doses gama, concentrações de radônio no ar e concentrações de radionuclídeos naturais em amostras de rocha fosfática, produtos e subprodutos do processo. Em média, a dose individual ocupacional anual variou entre 2,8 e 5,6 mSv, sendo a poeira da rocha o elemento que teve a maior contribuição para a dose.

Embora o fosfogesso possa constituir uma fonte adicional de exposição à radiação para membros do público e trabalhadores das áreas de produção de ácido fosfórico, exposição esta que pode alcançar valores considerados inaceitáveis, também devem ser considerados os benefícios sociais e econômicos advindos do uso deste material, que implica na redução dos custos totais e na reciclagem de um resíduo industrial responsável pelo aumento da deterioração do meio ambiente.

Todavia, o fosfogesso vem sendo utilizado como um substituto do gesso natural em muitos países. Este material é empregado, por exemplo, na produção de cimento, como fonte de cálcio e enxofre na agricultura, como condicionador de solos que contêm níveis

elevados de sódio, na construção de estradas e como material de acabamento na construção civil (forros para teto e painéis pré-fabricados), em razão do baixo custo e da alta produção (UNSCEAR, 1993).

Nos Estados Unidos, por exemplo, o uso comercial do fosfogesso está limitado a pequenas quantidades vendidas aos agricultores para utilização como corretivo de solo. Alguns estudos, que consideram os aspectos radiológicos do uso do fosfogesso na agricultura, geralmente concluem que o aumento do risco de contaminação é pequeno, aumento este tanto devido ao aumento da emissão de radônio do solo quanto à incorporação pelas plantas (LINDEKEN, 1980; LINDEKEN & COLES, 1978; ROESSLER, 1984; ROESSLER, 1988).

A utilização do fosfogesso nos Estados Unidos é limitada devido a impurezas e radionuclídeos contidos neste subproduto, especialmente quanto ao teor de rádio. A EPA regulamenta que o fosfogesso deve ser empilhado ou colocado em minas abertas, e que apenas o gesso contendo menos de 370 Bq/kg (10 pCi/g) de ^{226}Ra pode ser removido para uso na agricultura. A EPA também regulamenta a distribuição e o destino do fosfogesso, principalmente em relação à quantidade de rádio e seu potencial em gerar o gás ^{222}Rn . Esta é uma consideração muito importante, visto que o principal uso do fosfogesso nos Estados Unidos se dá na construção civil (BURNETT & HULL, 1996).

As principais vias de contaminação ambiental relacionadas ao armazenamento do fosfogesso e à sua utilização na agricultura estão resumidas na Figura 1.4, a seguir. A via de contaminação mais importante provavelmente seja através da contaminação de águas subterrâneas associadas às pilhas de fosfogesso (MILLER & SUTCLIFFE, 1984).

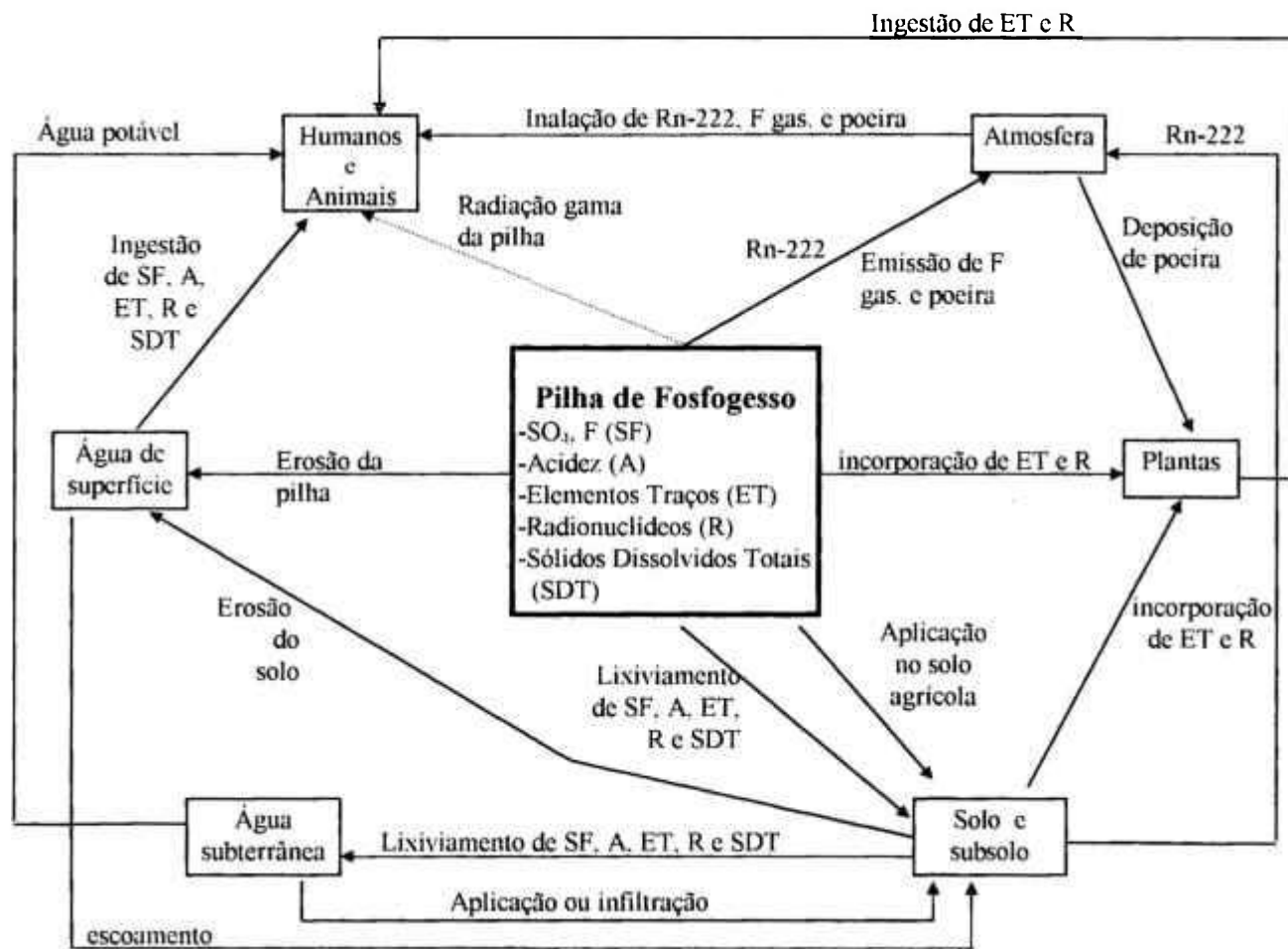


Figura 1.4 - Principais vias de contaminação ambiental devidas ao armazenamento e utilização do fosfogesso na agricultura (RUTHERFORD e col., 1994)

Em alguns países os problemas relacionados ao armazenamento do fosfogesso são resolvidos de outro modo. Por exemplo, o Reino Unido, a Holanda e a França, até recentemente, descarregavam fosfogesso nos canais de água em direção ao Mar do Norte (BECKER, 1989; McDONALD e col., 1992; GERMAIN e col., 1992; KÖSTER e col., 1992; PENNDERS e col., 1992). Nos Estados Unidos, não ocorre a descarga industrial de fosfogesso no mar. No entanto, entre a década de 60 e meados dos anos 80, havia uma área de produção em Los Angeles que descarregava quantidades substanciais de fosfogesso diretamente no Rio Mississippi (KRAEMER & CURWICK, 1990).

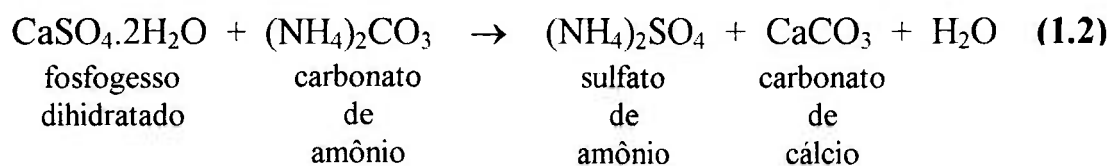
Os radionuclídeos existentes no fosfogesso que é descarregado no mar podem contaminar o ambiente marítimo e até mesmo os organismos aquáticos (HEIJDE e col., 1988).

No Brasil, até o presente momento, não há nenhuma norma específica que regulamente a utilização do fosfogesso e, portanto, a maior parte desse resíduo fica armazenada em grandes pilhas ao ar livre, no próprio local de produção. Apenas uma pequena parte do fosfogesso brasileiro é utilizada como corretivo de solo, como aditivo do clínquer na indústria de cimento e como carga mineral para a indústria de papel (DAMASCENO & LIMA, 1994).

A utilização no solo, em substituição ao pó calcário, vem sendo praticada em várias regiões, particularmente nas zonas agrícolas próximas aos pólos de produção de fertilizantes fosfatados e de fosfogesso. Esses pólos estão localizados em Rio Grande, extremo sul do estado do Rio Grande do Sul; em Cubatão e Cajati, estado de São Paulo, e em Uberaba, estado de Minas Gerais. A aplicação na indústria de cimento como controlador do tempo de pega, em substituição à gipsita ou à anidrita natural, também depende da localização das indústrias de fertilizantes fosfatados, das cimenteiras e dos moinhos de clínquer. Embora essa utilização constitua o principal consumo de fosfogesso, ainda representa muito pouco, cerca de 10% do total do fosfogesso produzido. Outra importante alternativa encontra-se no segmento das cargas minerais funcionais, em particular para a indústria de papel, em substituição ao caulim para carga.

Alguns países como a Índia, a China e a Indonésia conseguem aproveitar o fosfogesso, em escala comercial, como matéria-prima para a produção de carbonato de cálcio e sulfato de amônio. Trata-se de uma reação de amoniacarbonatação conhecida como processo *Merseberg*. Este procedimento consiste em “purificar” o fosfogesso resultante do processo de produção de ácido fosfórico por via úmida, lavando-o com água e, em seguida, tratando-o com solução de carbonato de amônio, o que gera uma pasta de carbonato de cálcio misturado a uma solução de sulfato de amônio. A solução de carbonato de amônio é produzida com amônia líquida e dióxido de carbono, o qual pode ser obtido de várias fontes. Após a separação do carbonato de cálcio por filtração, o excesso de carbonato de amônio é neutralizado com ácido sulfúrico, a solução de sulfato de amônio é concentrada e, então, o sulfato de amônio é cristalizado. Pode haver modificações no processo descrito para satisfazer necessidades mais particulares do mercado. Por exemplo, ao invés de cristalizar o sulfato de amônio, este pode ser mantido na forma líquida para que, mais tarde, seja utilizado no processamento de vários fertilizantes misturados, como os de fosfato e sulfato de amônio.

Este processo pode ser representado quimicamente pela reação 1.2, a seguir.



O sulfato de amônio é um excelente fertilizante que serve para suprir o solo de enxofre e nitrogênio. O outro produto da reação, carbonato de cálcio, pode ser usado para neutralizar a água acidificada deste processo na indústria de fosfatos, ou pode ser calcinado para liberar CO₂, que é reciclado para formar carbonato de amônio, que é reutilizado no processo *Merseberg*.

É importante destacar que os radionuclídeos associados ao fosfogesso que alimenta o processo *Merseberg* podem ser transferidos para os produtos da conversão do fosfogesso em sulfato de amônio. BURNETT e col. (1996) apresentaram os primeiros resultados documentados referentes aos radionuclídeos existentes nos produtos do processo

Merseberg. Naquele trabalho, foram analisadas amostras de rocha fosfática, do fosfogesso que entra no processo e dos produtos da reação de amoniocarbonatação, de três áreas de produção que utilizam esse processo em escala industrial, a saber: Gresik, na Indonésia; Anhui, na China, e Vadodara, na Índia. As amostras foram analisadas quanto às atividades de ^{238}U , ^{226}Ra e ^{210}Pb por espectrometria gama de alta resolução. Para determinar quantitativamente a atividade de ^{210}Po , tais amostras foram processadas radioquimicamente para a preparação de fontes para espectrometria alfa. Os resultados daquele trabalho mostram que os radionuclídeos originalmente encontrados no fosfogesso concentram-se no subproduto carbonato de cálcio. O sulfato de amônio produzido contém um teor muito baixo de radionuclídeos, isto é, um teor menor do que o encontrado na maioria dos materiais naturais.

Ao considerarmos todos os aspectos mencionados anteriormente, a pesquisa visando ao desenvolvimento de possíveis usos do fosfogesso, com uma análise criteriosa do risco-benefício, torna-se extremamente importante do ponto de vista econômico e social, haja vista que tal material é um produto abundante no Brasil, de baixo custo, e sua utilização evitaria a deterioração ambiental de grandes áreas onde ele é armazenado, sem levar em conta que se estaria preservando também as reservas naturais de gesso.

1.3 Aspectos relevantes sobre a radioquímica do urânio e do tório

Os isótopos naturais de urânio e tório, de interesse para a proteção radiológica, são aqueles que possuem meia-vida longa, considerando-se que esta seja acima de um ano: ^{238}U , ^{234}U , ^{232}Th , ^{230}Th e ^{228}Th . Embora o ^{235}U também tenha meia-vida longa, ele é pouco encontrado na natureza, com abundância isotópica de apenas 0,72%. O isótopo ^{238}U tem abundância de 99,28%, e o ^{232}Th apresenta uma abundância de praticamente, 100%.

Os isótopos ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th dão origem a três séries de decaimento radioativo. Ao se desintegrarem, produzem uma série de radioelementos, os quais, por sua vez, se desintegram até chegar ao produto estável que é o chumbo.

As séries de decaimento radioativo do ^{238}U e do ^{232}Th estão representadas pelas Figuras 1.5 e 1.6, respectivamente.

Os isótopos naturais de meia-vida longa do urânio e do tório decaem, com maior probabilidade, por emissão de partículas alfa. Como estas partículas são de curto alcance, os efeitos danosos desse tipo de radiação são considerados principalmente quando se dão por irradiação interna, isto é, por inalação ou ingestão.

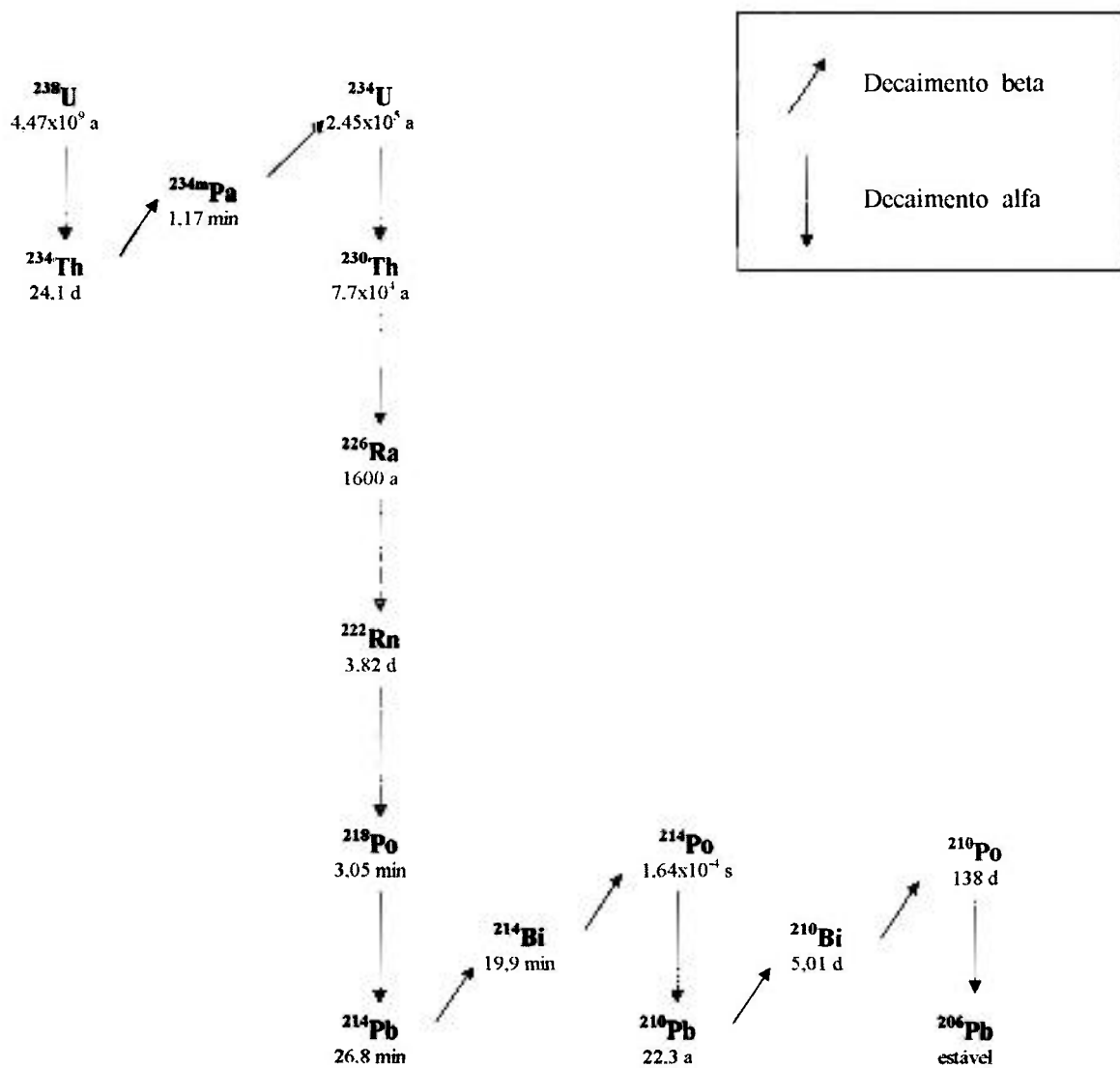


Figura 1.5 - Série de decaimento do ^{238}U

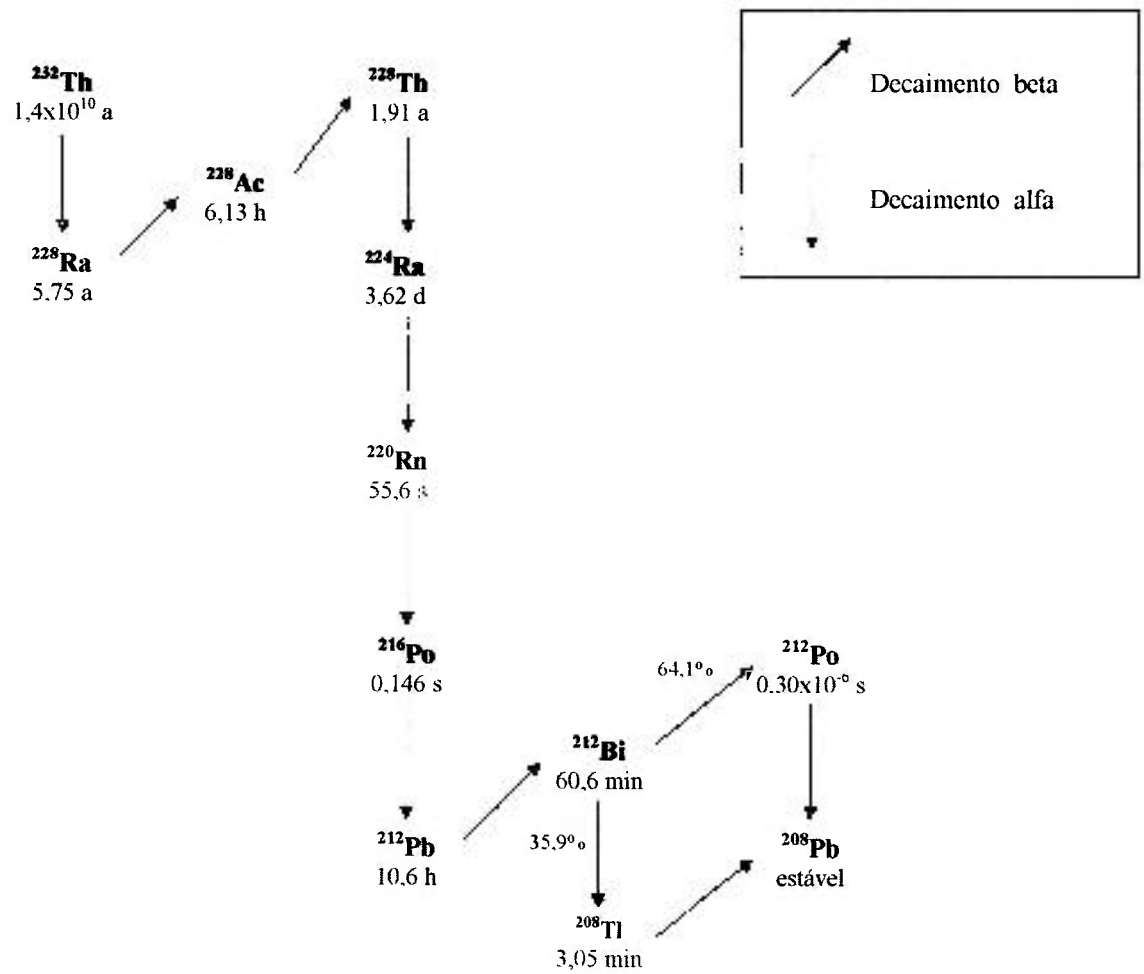


Figura 1.6 - Série de decaimento do ^{232}Th

1.3.1 Urânio (GLINDER, 1962)

Abaixo, na Tabela 1.2, apresenta-se os isótopos de urânio de interesse para este trabalho, suas meia-vidas e formas de decaimento.

Tabela 1.2 – Isótopos de urânio de interesse para este trabalho, suas meia-vidas e formas de decaimento (Lederer e col., 1978)

Isótopo	Meia-vida	Decaimento	Energia(MeV)	Observação
^{232}U	74 anos	alfa	5,32 (68%)	artificial
			5,26 (32%)	
^{233}U	$1,6 \times 10^5$ anos	alfa	4,82 (84%)	artificial
			4,78 (13%)	
^{234}U	$2,5 \times 10^5$ anos	alfa	4,77 (72%)	natural
			4,72 (28%)	
^{235}U	$7,1 \times 10^8$ anos	alfa	4,39 (55%)	natural 0,72%
			4,37 (18%)	
			4,58 (8%)	
^{238}U	$4,5 \times 10^9$ anos	alfa	4,19 (77%)	urânio natural 99,28%
			4,14 (23%)	

Quatro estados de oxidação são conhecidos para íons de urânio em solução aquosa: $3+$, $4+$, $5+$ e $6+$, que são usualmente representados por U^{3+} , U^{4+} , UO_2^+ e UO_2^{2+} , respectivamente. Os estados de oxidação $3+$ e $5+$ são instáveis. O U^{4+} é estável, mas é oxidado pelo oxigênio do ar. A solução de uranilo (UO_2^{2+}) é a mais estável das soluções de urânio.

Traços de urânio podem ser removidos da solução aquosa através do uso de carregadores como, por exemplo, hidróxido férrico, hidróxido de alumínio ou de cálcio.

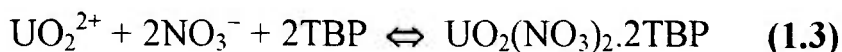
A habilidade do urânio em formar complexos é de grande importância. O U^{4+} pode formar complexos com os seguintes ligantes inorgânicos: tiocianato, sulfato, fosfato, fluoreto, cloreto e brometo. Um complexo de carbonato, possivelmente $\text{U}(\text{CO}_3)_5^{6-}$, é estável em soluções com excesso de íons carbonato ou bicarbonato.

Embora existam algumas dúvidas e controvérsias, o UO_2^{2+} pode formar complexos com os seguintes ligantes inorgânicos: ferrocianeto, tiocianato, carbonato, nitrato, fosfato, arseniato, sulfito, sulfato, fluoreto, cloreto, perclorato, brometo e iodato. O íon carbonato é um complexante muito eficiente para o íon urânio (possivelmente sob a forma de $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$).

Uma forma importante de remover urânio da solução aquosa é por extração com solvente. As condições que afetam a extração de urânio da fase aquosa por solventes orgânicos são a composição da fase aquosa, a natureza da fase orgânica, a temperatura e o tempo de equilíbrio. A extração do nitrato de urânio tende a diminuir com o aumento da temperatura, e depende da concentração de solvente livre. O coeficiente de extração para quantidades-traço é maior do que para grandes quantidades, devido ao fato de existir mais solvente disponível. A diluição do solvente, em geral, causa diminuição no coeficiente de extração. Diluentes para o solvente que prejudicam a extração do urânio, por ordem de aumento da dificuldade de extração, são: benzeno, tolueno, xileno, tetracloreto de carbono, dicloroetileno e clorofórmio.

A adição de ácido nítrico na fase aquosa favorece a extração do urânio, prevenindo, ou diminuindo, a hidrólise do íon urânio e aumentando a concentração de nitratos. O ácido nítrico também é extraído por solventes orgânicos. Ânions que formam complexos de urânio na fase aquosa podem interferir na extração. A presença de cloretos promove a extração de outros elementos, principalmente do ferro.

Dentre os vários solventes orgânicos que podem ser utilizados para extrair urânio, destaca-se o tributilfosfato (TBP). Para sistemas nítricos, a extração de urânio por TBP pode ser descrita pela reação 1.3, a seguir.



Investigações sobre a extração de nitratos metálicos pelo TBP indicam que os cátions são extraídos como espécies bem definidas: $\text{M}(\text{NO}_3)_3(\text{TBP})_3$, $\text{M}(\text{NO}_3)_4(\text{TBP})_2$ e $\text{MO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TBP})_2$, onde M representa o cátion metálico. A estabilidade das moléculas

solvatadas pelo TBP aumenta na seguinte ordem: $\text{H}_2\text{O}(\text{TBP}) < \text{Pu}(\text{NO}_3)_3(\text{TBP})_3 < \text{Pa}(\text{NO}_3)_3(\text{TBP})_3 < \text{HNO}_3(\text{TBP}) < \text{HNO}_3(\text{TBP})\text{H}_2\text{O} < \text{Th}(\text{NO}_3)_4(\text{TBP})_2 < \text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TBP})_2 < \text{Pu}(\text{NO}_3)_4(\text{TBP})_2 < \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TBP})_2$.

O coeficiente de extração do urânio está apresentado em função da concentração de ácido nítrico, para várias concentrações de TBP, na Figura 1.7.

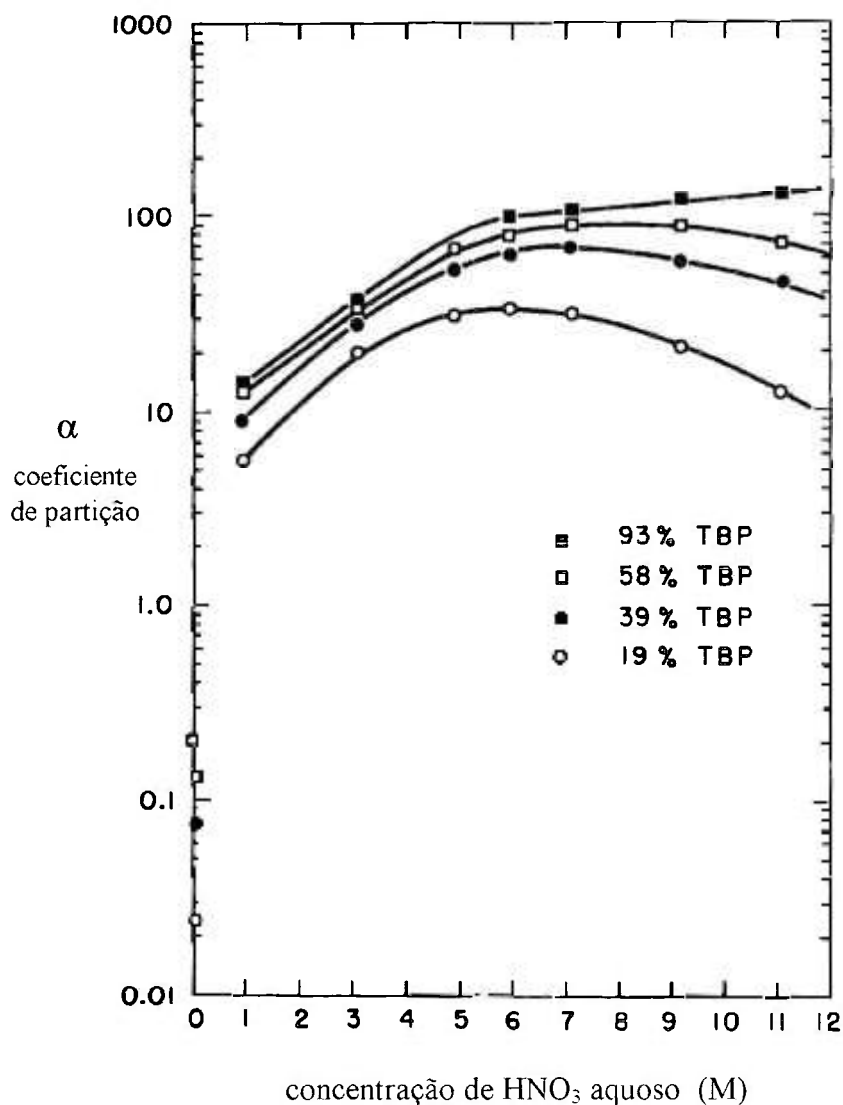


Figura 1.7 - Extração de nitrato de urânio por várias concentrações de TBP em querosene, em função da concentração de ácido nítrico

Os efeitos observados na figura 1.7 de que o coeficiente de extração de urânio decai para altas concentrações de ácido e aumenta com o aumento da concentração de TBP, podem ser explicados com base na concentração de solvente livre. Primeiramente, com o aumento da concentração de ácido, mais ácido nítrico é extraído, resultando em uma menor quantidade de solvente livre. Em segundo lugar, mais solvente livre fica disponível com o aumento da concentração de solvente. O coeficiente de extração aumenta com o aumento da concentração de TBP para um máximo no TBP puro.

Alguns fatores podem interferir na extração de urânio por TBP. Com o aumento de temperatura, a extração diminui. Íons fosfato, sulfato e fluoreto também reduzem a extração de urânio por TBP de um meio aquoso que contenha nitratos. O urânio é extraído de uma solução de cloretos, mas com menor eficiência do que de uma solução de nitratos. A presença de sílica causa uma má separação das fases e a formação de emulsões.

O urânio pode ser recuperado para a fase aquosa através de retroextração com água destilada.

O comportamento do urânio em resina de troca aniônica é de grande importância em análises nas quais se faz necessário separar o urânio de outros elementos. Em geral, utiliza-se resina aniônica forte em análises radioquímicas de urânio em laboratório.

Muitas separações do urânio de outros elementos são possíveis pela utilização de resina aniônica em meio clorídrico. As mais comuns são aquelas em que o urânio é adsorvido, e o outro elemento não o é. O urânio pode ser separado de metais alcalinos, alcalinos terrosos, alumínio, ítrio, terras raras, actínio e tório através de adsorção (como urânio hexavalente), em uma resina aniônica forte em solução concentrada de ácido clorídrico.

Os actínideos na forma trivalente não são adsorvidos de soluções clorídricas. Também pode-se proceder a separação adsorvendo o elemento contaminante e eluindo o urânio com solução diluída de ácido clorídrico. Há vários elementos como, por exemplo,

molibdênio, bismuto, estanho, telúrio e polônio, que mostram uma forte adsorção em meio clorídrico diluído.

Em meio nítrico, muitos elementos não o são, ou são pouco adsorvidos. Isso sugere um excelente meio para purificar urânio.

1.3.2 Tório (HYDE, 1960)

Abaixo, na Tabela 1.3, apresentamos os isótopos de tório de interesse para este trabalho, suas meia-vidas e formas de decaimento.

Tabela 1.3 - Isótopos de tório de interesse para este trabalho, suas meia-vidas e formas de decaimento (LEDERER e col., 1978)

Isótopo	Meia-vida	Decaimento	Energia(MeV)	Observação
^{228}Th	1,91 ano	alfa	5,42 (73%)	natural filho do ^{228}Ac
			5,34 (26,7%)	
^{229}Th	7340 anos	alfa	4,85 (56,2%)	artificial filho do ^{233}U
			4,90 (10,8%)	
			4,81 (8,4%)	
^{230}Th	$8,0 \times 10^4$ anos	alfa	4,68 (76,3%)	natural filho do ^{234}U
			4,62 (23,4%)	
^{232}Th	$1,41 \times 10^{10}$ anos	alfa	4,01 (77%)	tório natural (100% ^{232}Th)
			3,95 (23%)	

Os compostos de tório são estáveis no estado de oxidação 4+ do tório. Há uma grande simplificação na química aquosa deste elemento, pelo fato de ele ter apenas um estado de oxidação, o que faz com que as reações de óxido-redução não precisem ser consideradas.

O tório forma sais solúveis com nitrato, cloreto e perclorato.

Sais insolúveis de tório podem ser adequados para remover traços de tório da solução. Quantidades-traço de tório coprecipitam quantitativamente com vários hidróxidos

insolúveis como o férrico e o de zircônio, entre outros. Os sais insolúveis de tório em água encontram-se listados abaixo, na Tabela 1.4.

Tabela 1.4 – Sais insolúveis de tório em água

Reagente	Precipitado	Observação
OH^-	$\text{Th}(\text{OH})_4$	Solúvel em ácidos, oxalato de amônio, carbonatos básicos, citrato de sódio, etc.
F^-	$\text{ThF}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Solúvel em solução ácida de nitrato de alumínio
KF+HF	K_2ThF_6	-
IO_3^-	$\text{Th}(\text{IO}_3)_4$	Solúvel em reagentes que destroem o IO_3^-
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Solúvel em excesso de oxalato de amônio ou de potássio
PO_4^{3-}	$\text{Th}_3(\text{PO}_4)_4$ $\text{Th}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{Th}(\text{HPO}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Dissolve com dificuldade em ácido concentrado
$\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6^{2-}$	$\text{ThP}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 0,1N	$\text{Th}(\text{OO})_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Solúvel em ácido mineral forte
SO_3^{2-}	$\text{Th}(\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Dissolve parcialmente em excesso de sulfito
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	$\text{Th}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Th}(\text{OH})_2\text{CrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Solúvel em ácido concentrado
MoO_4^{2-}	$\text{Th}(\text{MoO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Solúvel em ácidos minerais diluídos
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$\text{ThFe}(\text{CN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-

O tório coprecipita quantitativamente com fluoreto de lantânio em soluções fortemente ácidas. Para dissolver tal precipitado é necessário empregar uma solução de nitrato de alumínio em ácido nítrico que complexa fortemente o fluoreto. Fluoretos insolúveis servem de carregadores para traços de tório.

O tório também pode formar íons complexos. Tais íons são importantes para o entendimento de seu comportamento em resinas de troca iônica e em extrações com solventes. Os seguintes agentes complexantes podem ser utilizados: cloreto, nitrato, clorato, bromato, iodato, ácido fosfórico, fluoreto de hidrogênio e bissulfato. O tório forma, com nitrato, complexo com carga negativa em soluções de ácido nítrico de concentração maior do que 3 M.

Em pH abaixo de 3, a hidrólise do Th^{4+} é negligenciável. Em pHs maiores, ocorre hidrólise.

Quanto à técnica de extração com solvente, o tributilfosfato (TBP) é um dos solventes utilizados em escala industrial na recuperação de urânio e tório dos minérios, ou na purificação de urânio, tório e plutônio dos elementos combustíveis de um reator nuclear. O ajuste da composição da fase aquosa para uma ótima purificação radioquímica depende muito da natureza das impurezas presentes. Os elementos pesados e os principais produtos de fissão que mostram alta extratibilidade no TBP são: $\text{Th}^{4+} < \text{Np}^{4+} < \text{Pu}^{4+} < \text{Pu}^{6+} < \text{Np}^{6+} < \text{U}^{6+}$.

A alta extratibilidade do tório em TBP não-diluído de sistemas nítrico e clorídrico está representada nas figuras 1.8 e 1.9, a seguir.

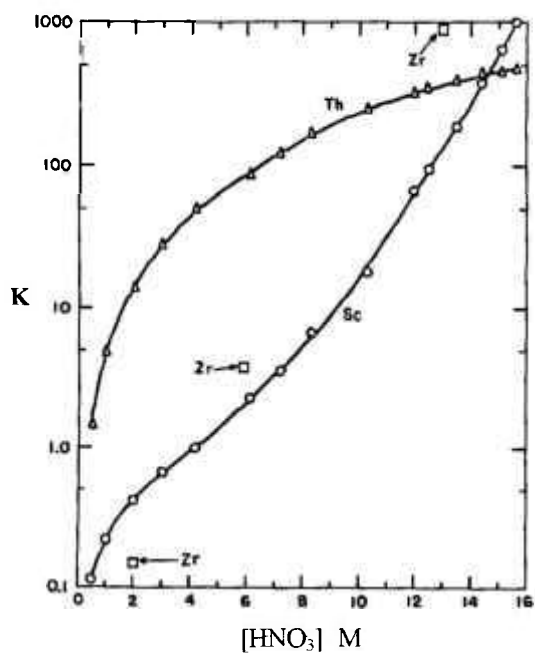


Figura 1.8 - Variação da razão de distribuição (TBP/aquoso) do escândio, tório e zircônio, em função da concentração de HNO₃, para extração em TBP puro não-diluído

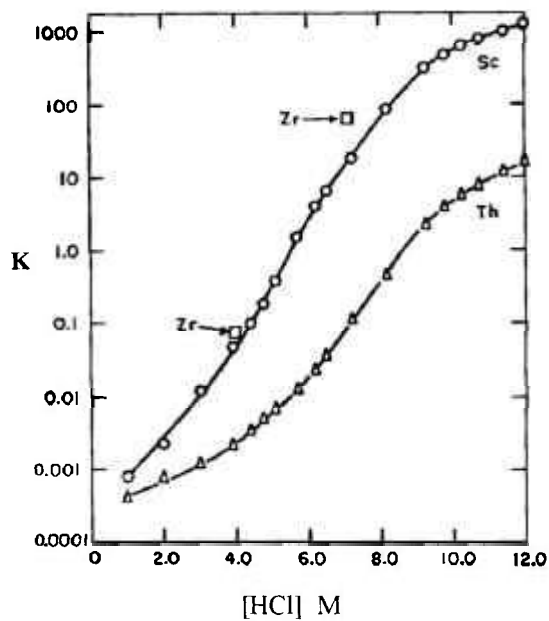


Figura 1.9 - Variação da razão de distribuição (TBP/aquoso) do escândio, tório e zircônio, em função da concentração de HCl, para extração em TBP puro não-diluído

A viscosidade e a densidade do TBP não-diluído às vezes podem dificultar sua utilização. Frequentemente, o TBP é diluído para 10% a 40% em volume com um solvente inerte como éter, benzeno, tetracloreto de carbono, entre outros. Diluído, tal solvente extrai tório com um coeficiente de extração reduzido, mas, em compensação, a extração de outros íons pode ser reduzida para abaixo do ponto em que seriam extraídos em um grau apreciável.

O tório pode ser recuperado do TBP para a fase aquosa através de retroextração com água destilada ou com ácido muito diluído.

Em resinas de troca catiônica, o íon de tório tetrapositivo é adsorvido mais fortemente do que a maioria dos outros íons. Isso possibilita adsorver traços de tório em um volume grande de solução, com uma pequena quantidade de resina. O tório pode ser removido da resina catiônica pela passagem de um agente complexante através da coluna contendo a resina. Ocorre a redução da concentração efetiva de íons tório livres e, assim, reverte-se o processo de adsorção. O agente complexante para aquela tarefa pode ser ácido cítrico, fluoreto, carbonato, sulfato, oxalato, entre outros.

Quanto ao comportamento do tório em resinas de troca aniônica, será discutido primeiramente o sistema clorídrico e, em seguida, o sistema nítrico.

Em sistemas clorídricos, o tório não forma complexos negativos e, portanto, não é adsorvido pela resina aniônica. Vários outros elementos pesados e produtos de fissão formam íons negativos em ácido clorídrico concentrado, e podem ser prontamente removidos de uma solução de tório, por adsorção, com uma pequena quantidade de resina. Por exemplo, urânio $6+$, neptúnio $6+$ e plutônio $6+$ são prontamente adsorvidos de uma solução de ácido clorídrico 6 M, ou de maior concentração, e são desorvidos rapidamente com ácido clorídrico de baixas concentrações, até 3 M. O tório $4+$ não é adsorvido pela resina aniônica qualquer que seja a concentração de ácido clorídrico.

Uma mistura de tório, protactínio e urânio em ácido clorídrico 8 M pode ser passada por uma coluna com resina DOWEX-1 para adsorver urânio e protactínio no topo da

coluna. O tório passa direto pela coluna, quantitativamente. O protactínio é eluído rapidamente com ácido clorídrico 3,8 M. O urânio é eluído um pouco depois. Alternativamente, o protactínio pode ser eluído com uma mistura de HCl 7 M e HF 0,11 M, deixando o urânio firmemente preso à resina. A presença do íon fluoreto causa uma grande diminuição no coeficiente de distribuição do protactínio, sem afetar o coeficiente de distribuição do urânio. Após eluir o protactínio, o urânio é desorvido rapidamente com HCl 0,5 M.

Em sistemas nítricos, o tório forma complexos adsorvíveis com nitrato em altas concentrações de ácido nítrico, com adsorção máxima em HNO_3 aproximadamente 7 M. O tório pode ser imediatamente desorvido com HCl diluído.

O número de elementos que formam complexos negativos com nitrato é pequeno, e um grande número de íons, como alcalinos e alcalinos terrosos, entre outros, podem ser separados do tório adsorvendo-se o tório na resina aniônica em meio HNO_3 6 a 10 M. Algumas combinações de impurezas podem ser melhor removidas utilizando-se, primeiramente, o comportamento do tório em meio clorídrico e, posteriormente, em meio nítrico.

1.3.3 Separação de urânio e tório em resina de troca iônica

Geralmente, para se obter a concentração radioativa de isótopos de urânio e tório em uma amostra sólida, é necessário proceder a dissolução da amostra, seguida da separação ou isolamento dos elementos de interesse e eliminação de possíveis interferentes. Quando o objetivo é a medida por espectrometria alfa, é necessário separar o urânio do tório para que não haja interferência das energias alfa dos isótopos de um destes elementos no outro. Uma forma de obter esta separação é empregar resinas de troca iônica.

Uma das vantagens de se utilizar a técnica por troca iônica é a de que praticamente não há um limite inferior de concentração. Isto facilita a análise de amostras ambientais nas

quais as concentrações de urânio e tório são pequenas. Outras vantagens são as de que a regeneração das resinas em colunas é simples, boas separações são conseguidas em colunas relativamente pequenas, e a estabilidade das resinas é alta em soluções fortemente ácidas.

Os coeficientes de distribuição de urânio, tório e protactínio em soluções de ácido clorídrico, ácido nítrico e ácido sulfúrico estão na Figura 1.10, para resina catiônica e na Figura 1.11 para resina aniônica, em função da normalidade do ácido.

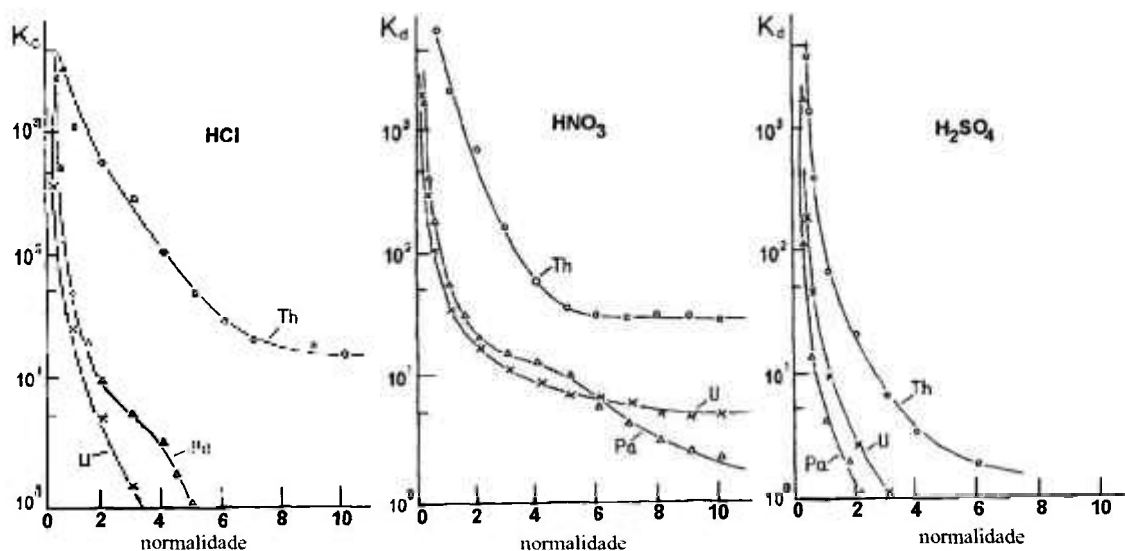


Figura 1.10 - Coeficientes de distribuição (em mL/g) do Th, Pa e U em HCl, HNO₃ e H₂SO₄, na resina catiônica Dowex-50X8 (100-200 mesh), em função da concentração de ácido (KLUGE & LIESER, 1980)

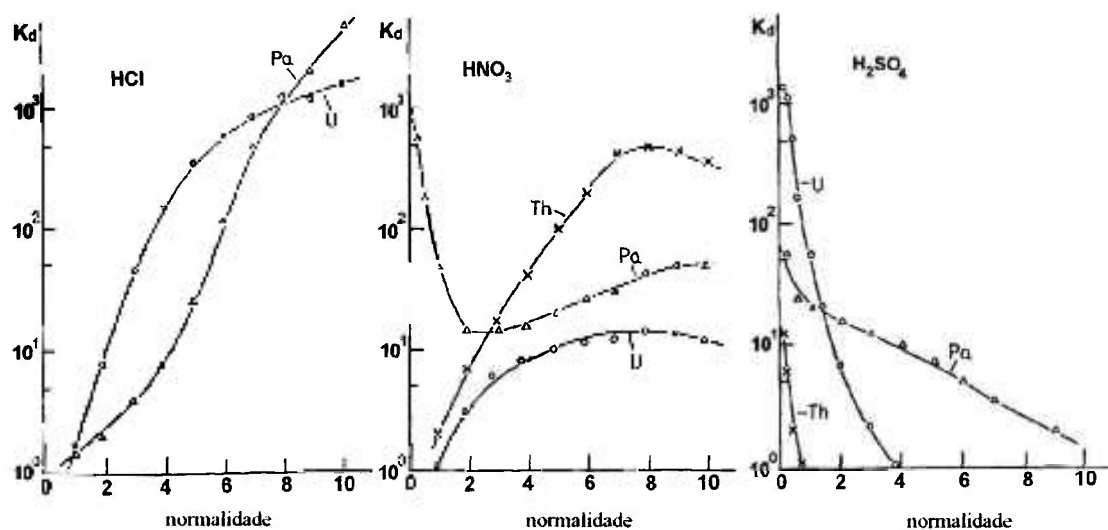


Figura 1.11 - Coeficientes de distribuição (em mL/g) do Th, Pa e U em HCl, HNO₃ e H₂SO₄, na resina aniônica Dowex-1X8 (100-200 mesh), em função da concentração de ácido (KLUGE & LIESER, 1980)

É possível observar que protactínio e urânio mostram comportamento similar na resina catiônica (Figura 1.10).

A influência da formação de complexos aniônicos de protactínio e de urânio em ácido clorídrico, e de tório em ácido nítrico, pode ser vista na Figura 1.11. O coeficiente de distribuição de protactínio e de urânio na resina aniônica aumenta rapidamente com o aumento da concentração de ácido clorídrico. Embora o tório não seja adsorvido na resina aniônica em meio clorídrico, seu coeficiente de distribuição em meio nítrico mostra-se bastante pronunciado.

A comparação dos coeficientes de distribuição nas Figuras 1.10 e 1.11 mostra que o sistema de resina aniônica e ácido clorídrico parece ser o mais adequado na separação de urânio, tório e protactínio: em altas concentrações de ácido clorídrico, o urânio e o protactínio estão presos na resina, enquanto o tório é quantitativamente encontrado no efluente. Caso seja necessário separar o protactínio do urânio, deve-se adicionar íons fluoreto. Pequenas quantidades de fluoreto causam a diminuição do coeficiente de distribuição do protactínio devido à formação de cloro-fluor complexos. O urânio pode ser desorvido da resina com uma solução de ácido clorídrico diluído.

1.4 Objetivos do presente trabalho

O acúmulo do fosfogesso, que é empilhado sem um destino próximo, tem se tornado um problema cada vez maior. Isso desperta o interesse da comunidade científica em encontrar soluções para o aproveitamento deste material.

Um dos motivos que pode inviabilizar a utilização do fosfogesso é a falta de um conhecimento mais apurado da radioatividade associada ao mesmo.

O objetivo do presente estudo é avaliar a distribuição de rádio-226, potássio-40 e dos isótopos de urânio e tório no processo de produção de ácido fosfórico para

fertilizantes. Para tanto, deve-se estabelecer uma metodologia adequada, que se aplique tanto ao fosfogesso quanto à rocha fosfática, para a determinação dos isótopos de urânio e tório e do rádio-226. Os resultados obtidos poderão servir como subsídio para eventuais aplicações futuras do fosfogesso, bem como para a avaliação dos problemas ocupacionais e de contaminação ambiental decorrentes da estocagem do mesmo em pilhas ao ar livre. Este trabalho também poderá contribuir para o desenvolvimento de possíveis processos de purificação daquele resíduo.

A abordagem experimental a ser aplicada para a caracterização radioquímica do fosfogesso abrange a análise detalhada dos radionuclídeos de interesse na matéria-prima (rocha fosfática) e no subproduto formado, o próprio fosfogesso. Desta forma, poderemos entender a distribuição desses radionuclídeos no processo de produção de ácido fosfórico.

Os radionuclídeos a serem analisados são de grande importância do ponto de vista da proteção radiológica. O ^{238}U , assim como o ^{232}Th , têm sua própria série de decaimento, dando origem a outros elementos radioativos, além de possuírem meia-vida muito longa. Embora o ^{235}U seja responsável por uma terceira série de decaimento e também possua meia-vida longa, sua abundância isotópica é muito pequena (0,72%). Outro radionuclídeo importante é o ^{226}Ra , que além de ter meia-vida longa (aproximadamente 1620 anos), tende a se concentrar no fosfogesso por ter comportamento semelhante ao do cálcio. O rádio “acompanha” o cálcio no momento em que os cristais de sulfato de cálcio são formados.

Este estudo pretende também oferecer mais dados quanto à caracterização dos radionuclídeos das séries naturais no fosfogesso brasileiro.

No Brasil, até o presente momento, existem poucos dados disponíveis em relação à ocorrência de radionuclídeos naturais no fosfogesso (PESSENDA e col., 1988; SILVA e col., 1997; AMARAL e col., 1988; MAZZILLI & SAUEIA, 1997; GODOY, 1989). Além disso, não foram encontrados dados sobre os isótopos de urânio e tório.

2 Metodologia

No sentido de permitir a caracterização radioquímica do fosfogesso, foi preciso definir e estabelecer uma metodologia que abrangesse toda a análise, desde o tratamento inicial das amostras até a obtenção de resultados confiáveis.

O estabelecimento da metodologia deu-se a partir da adaptação de vários métodos encontrados na literatura, os quais foram testados e adequados especificamente para atender aos objetivos deste trabalho.

Todos os passos, desde o desenvolvimento da metodologia até o procedimento utilizado, são descritos neste capítulo.

2.1 Obtenção das amostras

Considerando que o fosfogesso é um subproduto da reação de produção do ácido fosfórico a partir da rocha fosfática, e que esta é a matéria-prima que contém os radionuclídeos de interesse, mostra-se importante a análise destes três componentes do processo.

Existem poucos dados sobre a caracterização radioquímica do fosfogesso brasileiro. Para que este trabalho possa agrupar tais dados, primeiramente, necessitar-se-ia de amostras oriundas de empresas representativas do mercado nacional. Para tanto, realizou-se uma pesquisa inicial para que se conhecessem os maiores fabricantes de ácido fosfórico no país. O passo seguinte foi conseguir manter contato com tais empresas a fim de obter as amostras.

Como resultado desta etapa, este trabalho contou com o apoio dos quatro maiores fabricantes brasileiros de ácido fosfórico (Copebrás, Fosfértil, Serrana e Ultrafértil), os quais gentilmente forneceram as amostras. O minério utilizado pela Copebrás e pela Ultrafértil é proveniente da região de Catalão, Goiás. No caso da Fosfértil e da Serrana, os minérios são provenientes de Tapira e de Jacupiranga, respectivamente. Tais fabricantes são citados neste trabalho como indústrias “A”, “B”, “C” e “D”.

Com a finalidade de entender a distribuição dos radionuclídeos no processo industrial de fabricação de ácido fosfórico, foram requisitadas amostras da rocha fosfática envolvida no processo, do ácido fosfórico produzido em sua forma mais concentrada, e do fosfogesso “fresco” (isto é, aquele que está saindo do processo). Tais amostras foram coletadas por funcionários das respectivas indústrias, de acordo com seus critérios de controle de qualidade, e enviadas ao Departamento de Radioproteção Ambiental do IPEN.

Cada conjunto contendo os três componentes (rocha, ácido e fosfogesso) de uma certa procedência (A, B, C ou D), foi denominado como sendo um determinado lote de amostras, e a cada amostra foi dado um código de identificação referente a seu lote, tipo de amostra e procedência. Por exemplo:

- “A1rocha” é uma amostra de rocha fosfática que pertence ao primeiro lote da procedência A,
- “B2fosfogesso” é uma amostra de fosfogesso do segundo lote da procedência B.

O ideal seria ter-se conseguido vários lotes completos de cada procedência. Entretanto, infelizmente não foram fornecidas todas essas amostras pelas indústrias com as quais tivemos contato. Desta forma, toda parte experimental desta pesquisa foi realizada com a utilização de dez lotes de amostras, sendo três lotes da procedência A, três da procedência B, três da procedência C e o décimo e último da procedência D. Todos os lotes são compostos por três amostras, uma de rocha, uma de ácido e uma de fosfogesso, à exceção do lote 2 da procedência A e do lote 10 da procedência D, que são compostos apenas pela amostra de fosfogesso.

Esta identificação facilitará a compreensão dos resultados apresentados no Capítulo 3.

Vale observar que, embora as amostras de rocha fosfática analisadas neste trabalho tenham sido oriundas de diferentes localidades do Brasil, o que depende unicamente dos procedimentos de extração dos fabricantes A, B, C ou D, são todas elas advindas de minérios de origem magmática.

2.2 Homogeneização das amostras sólidas

Após a obtenção das amostras, definiu-se o tratamento inicial que lhes seria dado. As amostras líquidas (de ácido fosfórico) puderam ser diretamente preparadas para análise por espectrometria gama, que será descrita mais adiante. Já as amostras sólidas (de rocha e de fosfogesso) muitas vezes chegavam úmidas, com formações de aglomerados e/ou contendo impurezas de tamanho considerável. Portanto, necessitavam de uma homogeneização prévia para garantir que a massa retirada para a análise radioquímica fosse representativa da amostra. Este pré-tratamento de homogeneização das amostras sólidas será descrito a seguir.

O sulfato de cálcio pode apresentar três formas cristalinas: a dihidratada ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), a semihidratada ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) e a anidra (CaSO_4). O processo de fabricação do ácido fosfórico influencia o grau de hidratação e a morfologia do cristal de sulfato de cálcio. Dependendo do processo químico utilizado, o qual é característico de cada indústria, o sulfato de cálcio pode ocorrer nas formas dihidratada ou semihidratada no fosfogesso resultante.

Uma vez que a molécula de água é encontrada na estrutura cristalina do fosfogesso em uma forma livre, cuidados devem ser tomados na escolha do método de secagem das amostras antes da análise radioquímica propriamente dita. A remoção completa da água pela secagem das amostras ao ar, sob temperatura ambiente, é muito difícil devido à

influência da umidade do ar. O fosfogesso “fresco” (que sai do processo) não é facilmente secado e homogeneizado devido às propriedades higroscópicas das soluções usadas no processo, em particular do ácido sulfúrico.

Como praticamente todas as análises radioquímicas baseiam-se em determinações gravimétricas (concentrações de atividade), e existe uma diferença em massa de aproximadamente 15,7% entre a forma dihidratada e a semihidratada, a análise de uma mistura das duas fases implica em resultados inaceitáveis e irreprodutíveis.

Portanto, o pré-tratamento das amostras de fosfogesso para a determinação da concentração de atividade dos radionuclídeos requer cuidados especiais.

Poucos trabalhos encontrados sobre fosfogesso descrevem o procedimento de secagem e homogeneização das amostras. Em SILVA (1997), as amostras foram secadas a 100°C, homogeneizadas e quarteadas segundo procedimentos que fazem referência à norma “Amostragem de Minério Nuclear” da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), de 1990. Segundo RUTHERFORD e col. (1994), o teor de água livre do fosfogesso geralmente é determinado através de secagem a 65°C por 5 horas. Tal método pode resultar na perda parcial da água de hidratação quando a temperatura de secagem estiver acima de 60°C. Como a secagem sob temperatura mais baixa pode consumir muito tempo, AVERITT & GLIKSMAN (1990) recomendam secagem a até 50°C por 5 horas sob vácuo. O trabalho de HULL & BURNETT (1996) sugere que, mesmo temperaturas baixas, como 35°C, podem converter parcialmente o fosfogesso dihidratado em semihidratado, o que foi observado por difração de raios X. Naquele caso, as amostras foram secadas ao ar, sob condições atmosféricas do ambiente, até a redução da umidade o suficiente para permitir uma moagem preliminar de granulometria menor do que 500 µm (30 mesh). Após secagem até massa constante num dessecador à vácuo, à temperatura ambiente, as amostras foram moídas para granulometria menor do que 250 µm (60 mesh).

Dispondo de tais informações e objetivando retirar o teor de umidade livre sem alterar o grau de hidratação dos cristais, foi adotado o procedimento de secagem das amostras em estufa, sob temperatura de 45°C, até peso constante. As amostras ficaram na

estufa de um dia para o outro. Em seguida, as amostras foram peneiradas seqüencialmente em malhas de 30 e 60 mesh encaixadas num agitador, obtendo-se um pó seco, homogêneo, finamente dividido e adequado à análise.

Para certificar o grau de hidratação das amostras de fosfogesso homogeneizadas e conferir se o método de secagem utilizado não havia alterado parcialmente o grau de hidratação dos cristais, foi conveniente verificar quantas moléculas de água de hidratação existiam no retículo cristalino do sulfato de cálcio em todas as amostras. Para tanto, tais amostras foram submetidas à análise por difração de raios X. O resultado certificou que o grau de hidratação era homogêneo em todas as amostras, sendo o fosfogesso da procedência D semihidratado e, os demais, dihidratados.

As amostras de rocha fosfática foram homogeneizadas da mesma maneira que as de fosfogesso. Embora tais amostras não tenham exigido tantos cuidados quanto as de fosfogesso, também se justificava empregar o mesmo procedimento, pois assim seria possível garantir a eliminação da umidade e a adequação da granulometria, além das facilidades envolvidas em utilizar um procedimento que já havia sido viabilizado para as amostras de fosfogesso.

Ao término do processo de pré-tratamento, as amostras homogeneizadas ficaram armazenadas em dessecadores, devidamente selados para evitar o contato com a umidade do ar.

2.3 Metodologias disponíveis para análise das amostras

Com as amostras homogeneizadas, pôde-se partir para a análise propriamente dita. O principal objetivo das análises é identificar as quantidades dos radionuclídeos de interesse nas amostras obtidas.

Conforme visto anteriormente no item 1.4, o qual descreve os objetivos do presente trabalho, os radionuclídeos de interesse são os isótopos de urânio e tório de meia-vida longa, a saber: ^{238}U , ^{234}U , ^{230}Th , ^{232}Th e ^{228}Th . Além destes isótopos, também interessam ^{226}Ra e ^{40}K .

Assim sendo, a partir deste estágio, as metodologias de análise estariam voltadas para a separação e purificação dos referidos radionuclídeos em cada amostra, para posterior quantificação. Neste sentido, seria importante segregar os radionuclídeos conforme o sistema de detecção mais apropriado à sua quantificação e, é claro, considerando também a infra-estrutura disponível.

Iniciou-se, então, a definição da metodologia a partir do estudo dos métodos tradicionais já existentes e utilizados em outros trabalhos com objetivos muito semelhantes aqui apresentados.

A seguir, são resumidos os trabalhos disponíveis que mais poderiam contribuir para o desenvolvimento da metodologia aqui proposta.

HULL & BURNETT (1996) descrevem a caracterização radioquímica de radionuclídeos das séries naturais no fosfogesso da Flórida e na rocha da qual o fosfogesso foi derivado. A espectrometria gama foi usada para determinar ^{234}Th (filho de ^{238}U), ^{228}Ac (filho de ^{228}Ra), ^{226}Ra e ^{210}Pb . A atividade do ^{226}Ra foi determinada através da atividade média de três fotopicos de seus filhos: ^{214}Pb com 295,2 keV e com 351,9 keV, e ^{214}Bi com 609,3 keV. Os fotopicos do ^{214}Bi com 1120,2 keV e 1764,5 keV também foram observados para efeito de comparação, mas não foram usados no cálculo da atividade do ^{226}Ra . Antes da contagem, as amostras foram seladas e aguardaram três semanas para o estabelecimento do equilíbrio radioativo. Correções de autoabsorção foram aplicadas apenas para energias menores do que aproximadamente 200 keV. Para determinar quantitativamente as atividades de ^{238}U , ^{234}U , ^{230}Th e ^{232}Th , foi usado um método baseado na medida da atividade alfa dos radionuclídeos isolados e quimicamente purificados. Os rendimentos químicos foram determinados através dos traçadores ^{232}U e ^{228}Th . A dissolução das amostras foi feita a partir de 1 grama de fosfogesso e 0,35 grama de rocha, que foram

dissolvidos em 750 mL de HCl 4 M com adição dos traçadores e de 10 mg de Fe. Após 16 a 24 horas, o pH da solução foi elevado a 6 e os hidróxidos precipitaram. Os hidróxidos formados foram separados, lavados e redissolvidos em HCl 4 M. Tal processo foi repetido de três a quatro vezes. O resíduo final foi acidificado com HCl 2 M, separando-se a fração solúvel. Sólidos remanescentes foram transferidos para um béquer de teflon, aquecidos até quase a secura e completamente dissolvidos com HF, HClO₄, HNO₃, H₂O₂, e H₃BO₃ a 3%. A eliminação do excesso de HClO₄ e HF foi feita com a adição de HNO₃ e a evaporação até quase a secura. As duas soluções foram combinadas, novamente precipitou-se Fe(OH)₃ e dissolveu-se com HNO₃ 2 M. Urânio e tório foram separados com resina TRU.SpecTM e eletrodepositados em placas de aço inox para contagem alfa.

Outra referência muito interessante é a tese de doutorado de RAYA (1995), que descreve métodos radioquímicos para determinação dos isótopos de urânio e tório em amostras sólidas. Os traçadores utilizados foram ²³²U e ²²⁹Th. Foi efetuada a dissolução de 1 grama de amostra através de digestão ácida com HNO₃ e água régia, finalizando com 10 mL de solução em meio HNO₃ 8 M. Nessa solução é feita a extração de urânio e tório com TBP. Em seguida, o tório foi retroextraído da fase orgânica com adição de 15 mL HCl 1,5 M e 20 mL de xileno. Por último, o urânio foi retroextraído da fase orgânica com 15 mL de água bidestilada. A fração contendo tório foi condicionada em meio nítrico 8 M para purificação do tório em resina de troca iônica BIORAD AG1-X8. Finalmente, foram preparadas as fontes para contagem alfa por meio de eletrodeposição do urânio e do tório.

A dissertação de mestrado de CAMARGO (1994) descreve técnicas de utilização de resina de troca iônica para separação e purificação de urânio e tório, e posterior eletrodeposição para contagem alfa, também interessantes do ponto de vista desta pesquisa. Naquela metodologia foram utilizados os traçadores ²³²U e ²³⁴Th. A amostra foi percolada por uma coluna que continha a resina aniônica DOWEX 1X8 em meio HCl 8 M, reterdo o urânio e separando o tório que ficou no eluato. O urânio foi eluído da resina em meio HCl 0,5 M. A solução contendo urânio foi percolada por outra coluna em meio H₂SO₄ 0,1 N para reter o urânio e purificá-lo. O urânio foi eluído com HCl 0,5 M. A solução contendo tório foi percolada pela resina em meio HNO₃ 8 M para reter o tório e purificá-lo. O tório foi eluído da resina com HCl 1 M. As soluções finais contendo urânio ou tório, separados e

purificados, foram preparadas para eletrodeposição com adição de NH_4Cl e ajuste para pH 1. Após a eletrodeposição, as fontes contendo urânio ou tório foram medidas por espectrometria alfa.

De posse de todas essas informações, foi possível dar os primeiros passos para o estabelecimento da metodologia a ser utilizada neste trabalho. Nesta fase iniciar-se-á a parte experimental, com a realização dos primeiros testes e medidas das amostras.

2.4 Análise por espectrometria gama

Primeiramente, citam-se os conceitos importantes relacionados à espectrometria gama. Em seguida, descreve-se o procedimento adotado neste trabalho, considerando tais conceitos.

2.4.1 Aspectos relevantes quanto à espectrometria gama

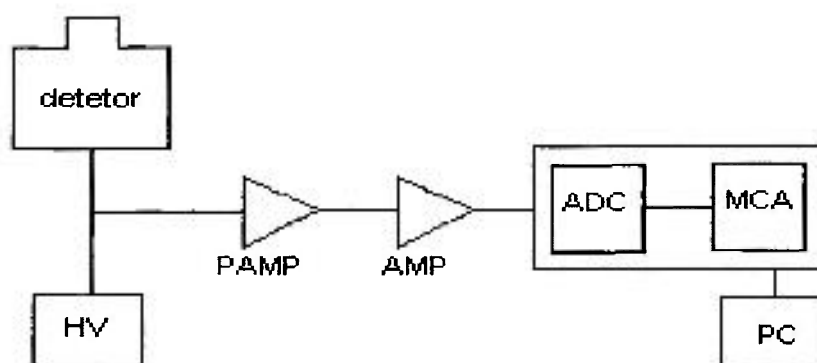
Além das emissões alfa e beta, muitos isótopos naturais das séries do urânio e do tório também podem emitir raios gama com uma certa probabilidade, permitindo assim a utilização da técnica de espectrometria gama, para a análise dos elementos gama emissores.

Em linhas gerais, a espectrometria gama pode ser entendida como um processo baseado na interação da radiação gama emitida pela amostra com o detetor, possibilitando a discriminação qualitativa e quantitativa dos radioisótopos presentes na amostra.

Uma grande vantagem da espectrometria gama é a facilidade de medir a amostra de forma direta. Em contrapartida, na espectrometria alfa e na beta, existe a desvantagem de que, devido ao curto caminho percorrido pelos elétrons e partículas alfa na matéria, a medida dos radionuclídeos-problema necessita de um processo prévio de preparação da amostra, isolamento químico dos elementos e obtenção de uma fonte delgada para evitar ao

máximo a autoabsorção. Nas determinações por espectrometria gama, a autoabsorção não é um problema tão crítico, pois os raios gama são muito mais penetrantes do que as partículas alfa e beta.

Um sistema genérico de espectrometria gama é formado por um detetor gama, uma fonte de alta tensão, um pré-amplificador, um amplificador, um conversor analógico digital, um analisador multicanal e um registrador. A Figura 2.1, a seguir, apresenta um esquema do sistema de espectrometria gama.



Detetor HPGe Eg&G ORTEC, GEM-15200	
HV: fonte de alta tensão	ADC: conversor analógico digital
PAMP: pré-amplificador	MCA: analisador multicanal
AMP: amplificador	PC: microcomputador

Figura 2.1 - Esquema do sistema de espectrometria gama

Através da espectrometria gama, é possível identificar os radionuclídeos contidos na amostra. Para tanto, necessita-se da calibração energia *versus* canal para determinar as energias dos fotopicos que aparecem no espectro. A calibração em energia é feita a partir da medida de uma ou mais fontes-padrão, com energias bem conhecidas e dentro da faixa de interesse. Após tal determinação, constrói-se uma curva que relaciona a energia com seu respectivo canal. Também é necessário levar em consideração a resolução energética do

sistema, normalmente dada pela largura do pico à meia altura ($FWHM = Full\ Width\ at\ Half\ Maximum$) e, assim, discriminar ou não um determinado pico do espectro parcialmente superposto a outro de energia próxima.

Para quantificar um determinado radionuclídeo, ou seja, inferir sua atividade, utiliza-se o cálculo da área sob o fotopico, que é convertida em atividade através da eficiência associada àquele fotopico.

O detetor gama deve ser sensível às energias dentro da faixa em que se deseja trabalhar, devidamente calibrado para tais energias dentro daquela faixa. No caso de se precisar determinar isótopos que emitam radiação gama com baixas energias (como, por exemplo, o caso do ^{210}Pb com 46,5 keV, e o do ^{234}Th com 63,3 e 93,1 keV), utiliza-se um detetor adequado para medir baixas energias, devidamente calibrado para essa finalidade. Neste caso, deve-se fazer a correção para a autoabsorção, uma vez que a atenuação de raios gama de baixa energia é muito mais significativa do que a atenuação de raios gama de energias maiores. A autoabsorção não tem nenhum efeito aparente sobre a eficiência para picos de energias maiores (como, por exemplo, os picos ^{214}Pb com 351,9 keV e ^{214}Bi com 609,3 keV). Já para baixas energias (menores do que aproximadamente 200 keV), a autoabsorção causa efeitos significativos.

2.4.2 Procedimento experimental para determinação de ^{226}Ra , ^{232}Th e ^{40}K

Considerando todos os conceitos expostos até aqui, inicia-se a descrição do procedimento adotado neste trabalho.

As medidas das amostras foram feitas utilizando-se um detetor de germânio hiperpuro (HPGe) com eletrônica associada, o qual pertence ao Departamento de Radioproteção Ambiental do IPEN. Foram utilizadas as curvas de calibração que já existiam para este detetor.

Todas as amostras obtidas foram analisadas por espectrometria gama com a finalidade de quantificar ^{226}Ra , ^{232}Th e ^{40}K . Tais análises foram feitas em duplicata.

As amostras de ácido fosfórico foram diretamente seladas para contagem gama, e as amostras de rocha fosfática e de fosfogesso foram seladas após terem sido homogeneizadas como descrito no item 2.2.

As amostras foram hermeticamente seladas em frascos *Marinelli* de 850 mL (M-850) e, então, aguardaram um mês antes da medida, para estabelecimento do equilíbrio radioativo. Após tal período de tempo, as amostras de rocha e de fosfogesso foram medidas por 5.000 segundos cada, e as amostras de ácido fosfórico, que são menos ativas, foram medidas por 60.000 segundos.

Para verificar se as amostras haviam sido devidamente seladas, foram repetidas as medidas de cinco amostras aleatórias após oito meses decorridos da primeira contagem, com a finalidade de investigar se não havia ocorrido perdas devido ao escape do gás radônio. Os resultados foram comparados e observou-se que as atividades calculadas eram estatisticamente iguais àquelas medidas realizadas anteriormente. Desta forma, comprovou-se que as amostras haviam sido hermeticamente seladas.

A determinação da concentração de atividade do ^{226}Ra foi feita através da média das atividades dos fotopicos de seus produtos de decaimento, a saber, ^{214}Pb com 295,2 keV e 351,9 keV, e ^{214}Bi com 609,3 keV e 1.120,3 keV. Para a determinação do ^{232}Th utilizou-se os fotopicos de seu filho ^{228}Ac com 911,1 keV e 968,9 keV. O ^{40}K foi determinado diretamente pelo seu fotopico de 1.460 keV.

A concentração de atividade dos radionuclídeos analisados por espectrometria gama foi calculada segundo a expressão

$$A = \frac{N - N_0}{Tc \cdot Ef \cdot \gamma \cdot Q} \quad (2.1)$$

onde:

A = concentração de atividade (Bq/kg);

N = contagem da amostra;

N_0 = contagem da radiação de fundo;

Tc = tempo de medida (s);

Ef = eficiência do detector (cps/dps);

γ = intensidade do fotopico, e

Q = massa de amostra (kg).

A equação referente à eficiência do detector gama utilizado é a seguinte:

$$\ln \varepsilon = b_0 + b_1 \ln \left(\frac{E}{E_0} \right) + \beta \left[\ln \left(\frac{E}{E_0} \right) \right]^2 \quad (2.2)$$

onde:

ε = eficiência de detecção no pico de absorção, e

E = energia da radiação gama (keV).

Sendo:

$\beta = a_2$, para $E \leq E_0$, e

$\beta = b_2$, para $E > E_0$,

onde:

$b_0 = -3,845848 \pm 0,016313$;

$b_1 = -0,872596 \pm 0,042161$;

$b_2 = -0,008380 \pm 0,017098$;

$a_2 = -1,927039 \pm 0,093389$;

$E_0 = 174,629644 \pm 6,177990$,

especificamente para o detector, a geometria e a densidade de amostra utilizados.

O limite inferior de detecção (LID) exprime a sensibilidade do método analítico utilizado. O LID para espectrometria gama foi calculado segundo a expressão (USNRC, 1980; ALTSCHULER & PASTERNAK, 1963)

$$LID = \frac{4,66\sqrt{Rn}}{Tc \cdot Ef \cdot \gamma \cdot Q} , \quad (2.3)$$

onde:

LID = limite inferior de detecção (Bq/L);

Rn = contagem da radiação de fundo;

Tc = tempo de medida (s);

Ef = eficiência de contagem do detetor (cps/dps);

γ = intensidade do fotopico;

Q = quantidade de amostra (L), e

4,66 = valor tabelado que corresponde a um risco pré-selecionado de que existe um certo nível de atividade na amostra, quando, na realidade, não existe, e de que não existe atividade presente na amostra, quando, na realidade existe, considerando-se um nível de confiança de 95%.

A contagem da radiação de fundo foi obtida utilizando-se um frasco Marinelli com 850 mL de água destilada, medido no detetor de germânio hiperpuro por 200.000 segundos. Os valores de LID encontrados foram:

- $1,7 \times 10^{-1}$ Bq/L para ^{226}Ra ;
- $5,9 \times 10^{-1}$ Bq/L para ^{232}Th , e
- 4,2 Bq/L para ^{40}K .

Estes valores podem ser comparados com a unidade Bq/kg, considerando-se a densidade da água a 21°C igual a 1,0 g/mL.

O programa de controle e aquisição de dados utilizado foi o *Maestro*, versão 3.04, e o programa de análise dos picos e cálculo da área sob os picos foi o *MicroSAMPO 90*.

A confiabilidade dos resultados obtidos por espectrometria gama foi garantida, participando-se periodicamente do Programa Nacional de Intercomparação do Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD/CNEN, Rio de Janeiro), o qual é realizado quatro vezes por ano.

2.5 Análise por espectrometria alfa

Primeiramente, citam-se alguns conceitos considerados em relação à espectrometria alfa e, em seguida, descreve-se o procedimento empregado para a realização da análise.

2.5.1 Aspectos relevantes quanto à espectrometria alfa

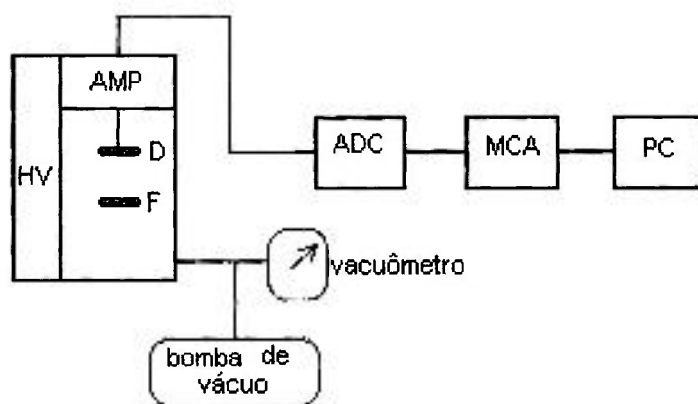
O sistema de detecção alfa baseia-se na interação das emissões alfa da amostra com o material detetor, possibilitando a discriminação qualitativa e quantitativa dos radioisótopos de interesse existentes na amostra.

O fundamento desse sistema de detecção está na interação da partícula alfa com o material sensível do detetor. O sistema detecta o efeito causado através dos pulsos que são gerados. Tais pulsos são amplificados e discriminados no analisador multicanal, que coloca os pulsos armazenados em determinados canais gerando, como resultado final, um espectro.

Embora esta seqüência de montagem do sistema de detecção alfa seja semelhante à do gama, as características da radiação alfa e de sua interação com a matéria são diferentes das características da radiação gama. Tais diferenças determinam certos procedimentos específicos, os quais são necessários à análise. O baixo poder de penetração da partícula

alfa implica em fatores importantes, como a necessidade de concentrar os radioisótopos de interesse que existem na amostra e prepará-los na forma de uma fonte emissora alfa com uma película muito delgada para, assim, evitar a autoabsorção. Na espectrometria alfa, esse requisito é imprescindível, pois a autoabsorção interfere gravemente na medida. Outra implicação é a necessidade de uma bomba de vácuo para fazer vácuo dentro da câmara do detetor, evitando que a partícula alfa perca energia no ar, no caminho entre a fonte e o detetor.

Um sistema de espectrometria alfa genérico é formado por um detetor alfa, uma bomba de vácuo, um vacuômetro, uma fonte de tensão, um amplificador, um analisador multicanal, um conversor analógico digital e um registrador. A Figura 2.2, a seguir, mostra um esquema do sistema de espectrometria alfa.



F: fonte	ADC: conversor analógico digital
D: detetor EG&G ORTEC, 576A	MCA: analisador multicanal
HV: fonte de tensão	PC: microcomputador
AMP: amplificador	

Figura 2.2 - Esquema do sistema de espectrometria alfa

A espectrometria alfa apresenta as vantagens de possuir uma radiação de fundo muito baixa e de ter boa estabilidade. Outra vantagem é a de que o detetor mede apenas a radiação alfa emitida pela amostra, não havendo interferências no sistema devido às radiações beta e gama. Sua resolução é alta e permite, na maioria dos casos, discriminar diferentes isótopos do mesmo elemento químico.

O inconveniente da espectrometria alfa é a necessidade prévia de processar radioquimicamente a amostra e preparar a fonte delgada que evite a autoabsorção. Ao contrário da espectrometria gama, que permite medir diretamente a amostra, a preparação da amostra para a medida alfa é trabalhosa, consome tempo e material.

2.5.2 Preparação dos traçadores utilizados

Antes de iniciar a descrição da parte experimental propriamente dita, deter-se-á na preparação dos traçadores utilizados.

Para determinar o rendimento químico da análise, é necessário adicionar a cada amostra, antes do início da análise, uma atividade conhecida de isótopos dos mesmos elementos químicos que se deseja determinar, com a finalidade de traçar estes elementos, sendo um traçador para cada elemento-problema (isótopos do mesmo elemento químico têm o mesmo comportamento químico). Isótopos artificiais, que não estão presentes na natureza, emissores alfa com energias próximas àquelas dos isótopos naturais na amostra, são adequados a essa finalidade.

Os traçadores utilizados para determinar o rendimento químico da análise foram o ^{232}U , para traçar os isótopos de urânio, e o ^{229}Th , para isótopos de tório.

Os traçadores foram preparados através de diluição para uma concentração adequada à análise, partindo do concentrado fornecido e certificado pelo Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD), Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), Rio

de Janeiro. Essa diluição foi realizada no Laboratório de Metrologia de Radionuclídeos do Departamento de Calibração e Dosimetria do IPEN.

O traçador ^{229}Th foi preparado em meio nítrico 1 N com atividade em torno de 200 mBq para cada alíquota de 500 μL pipetada e adicionada à amostra.

O traçador ^{232}U foi preparado em meio sulfúrico 0,1 N com atividade em torno de 200 mBq para cada alíquota de 1.000 μL pipetada e acrescentada à amostra.

A utilização do traçador ^{232}U requer uma eliminação de seu produto de decaimento ^{228}Th . Este ^{228}Th , proveniente da adição do traçador de urânio, pode interferir no resultado referente ao ^{228}Th que provém da amostra. A atividade de ^{228}Th medida para a amostra pode tornar-se maior do que o deveria ser devido à contribuição do ^{228}Th adicionado.

A eliminação desse filho do ^{232}U foi feita por meio de um processo químico baseado na precipitação do BaSO_4 dentro da solução contendo o traçador de urânio. Para tanto, a solução do traçador é preparada em meio H_2SO_4 0,1 N com adição de 1 mL de uma solução de BaCl_2 (20 mg/mL). O ^{228}Th coprecipita juntamente com o BaSO_4 , sendo carregado para a fase sólida e eliminado da solução.

Antes de utilizar esse traçador, a solução foi agitada durante 20 minutos e centrifugada por cinco minutos a aproximadamente 2.000 rpm. Em seguida, retirou-se uma alíquota do sobrenadante, isento de ^{228}Th , e adicionou-se à amostra. Este procedimento foi repetido sempre que o traçador de urânio é utilizado.

Devido ao tratamento químico dado ao traçador ^{232}U , foi necessário calibrá-lo para conferir se houvera alteração na sua concentração de atividade. Para conhecer a atividade exata do traçador ^{232}U adicionada à amostra, sua atividade foi calibrada utilizando uma solução padrão de ^{233}U com atividade exatamente conhecida. Esta solução de ^{233}U foi preparada da mesma forma que os traçadores utilizados. Para calibrar o ^{232}U , preparou-se uma solução contendo 1 mL da solução de ^{232}U e 1 mL do padrão ^{233}U (com 570,6 mBq), a qual foi submetida à eletrodeposição para obtenção da fonte para contagem alfa. O

procedimento utilizado para efetuar tal eletrodeposição foi o mesmo empregado na análise das amostras, o qual será descrito mais adiante (item 2.5.3), juntamente com todo o procedimento radioquímico. Após a contagem da fonte contendo ^{232}U e ^{233}U , a atividade do ^{232}U foi determinada a partir da atividade do ^{233}U .

2.5.3 Procedimento experimental para determinação dos isótopos de urânio e tório

Este trabalho utiliza a espectrometria alfa para quantificar os isótopos de urânio e tório, emissores alfa de interesse na amostra, a saber, ^{238}U , ^{234}U , ^{230}Th , ^{232}Th e ^{228}Th .

As medidas iniciais das amostras de ácido fosfórico por espectrometria gama apresentaram resultados muito próximos ou abaixo do limite inferior de detecção. Assim, não se justificava, em primeira instância, o desenvolvimento de uma metodologia de medida alfa especialmente para tais amostras. Já as amostras de rocha fosfática e fosfogesso, que se mostraram mais ativas, além de serem analisadas por espectrometria gama, também sofreram um processo radioquímico e foram analisadas por espectrometria alfa.

Foram analisadas as amostras homogeneizadas de rocha fosfática e de fosfogesso, em duplicata e, em alguns casos, em triplicata.

O equipamento utilizado para detecção alfa pertence ao Departamento de Radioproteção Ambiental do IPEN. O detetor semiconductor de barreira de superfície é constituído de um cristal de silício instalado em uma câmara de formato cilíndrico, contendo um porta-amostra no qual é colocada a fonte com o material a ser medido. Nesta câmara é aplicado vácuo.

As energias das emissões alfa dos isótopos naturais de meia-vida longa medidos, incluindo os traçadores utilizados, encontram-se na Tabela 2.1, a seguir.

Tabela 2.1 - Isótopos medidos neste trabalho e seus traçadores (LEDERER e col., 1978)

Isótopo	Energia (MeV) e intensidade	Meia-vida
^{238}U	4,19 (77%)	$4,5 \times 10^9$ a
	4,14 (23%)	
^{234}U	4,77 (72,5%)	$2,5 \times 10^5$ a
	4,72 (27,5%)	
^{232}U	5,32 (68%)	72 a
	5,26 (32%)	
^{232}Th	4,01 (77%)	$1,4 \times 10^{10}$ a
	3,95 (23%)	
^{230}Th	4,68 (76,3%)	$8,0 \times 10^4$ a
	4,62 (23,4%)	
^{228}Th	5,42 (73%)	1,91 a
	5,34 (26,7%)	
^{229}Th	4,85 (56,2%) ^a	7340 a
	4,90 (10,8%)	
	4,81 (8,4%)	

^a As energias para o ^{229}Th variam de 4,8 a 5,05; foram consideradas apenas as energias que possuem as maiores intensidades.

Os picos referentes às energias de certas emissões alfa dos isótopos de urânio e tório superpõem-se no espectro, pois são energias próximas demais para serem resolvidas pelo sistema de detecção. A Figura 2.3, abaixo, mostra o espectro alfa de uma amostra de solo analisada por RAYA (1995), na qual se desejava determinar urânio e na qual não foi feita a separação entre o urânio e o tório.

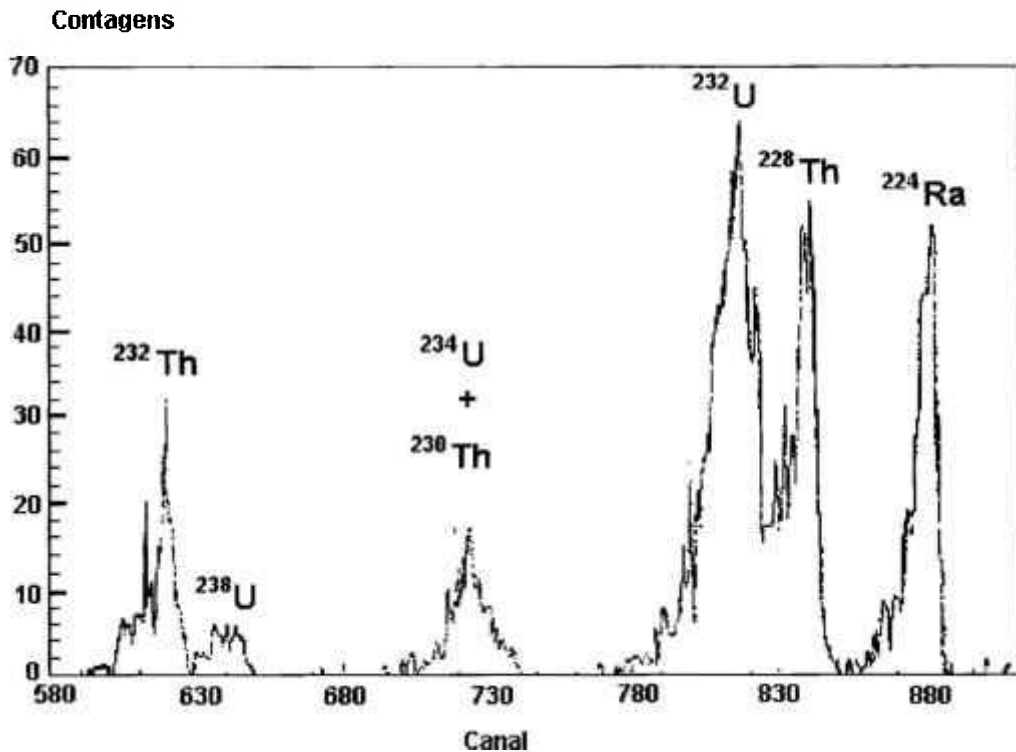


Figura 2.3 - Espectro alfa de urânio resultante da análise por extração com TBP, sem separar os isótopos de tório (RAYA, 1995)

Na Figura 2.3, pode-se observar que os picos referentes a 4,77 MeV do ^{234}U e 4,68 MeV do ^{230}Th não podem ser definidos porque estão superpostos. O pico do ^{228}Th interfere no pico do traçador ^{232}U . Com isto, comprovou-se que, se a separação do tório não for feita, este elemento acompanhará o urânio até o final da análise, causando interferências nos picos. Este é o motivo pelo qual necessita-se isolar quimicamente o urânio do tório.

A seguir, serão descritos os primeiros testes feitos com os métodos disponíveis e, posteriormente, os métodos definitivamente utilizados.

O procedimento radioquímico descrito por HULL & BURNETT (1996) (item 2.3) para a preparação das amostras para medida alfa foi o primeiro método testado. Neste teste, não foram obtidos bons resultados devido à dificuldade em eliminar totalmente a grande quantidade de ferro, que é um elemento interferente. Assim sendo, partiu-se para os testes dos métodos radioquímicos descritos por RAYA (1995) (item 2.3). Após analisar três lotes

de amostras por esta metodologia sem conseguir obter a separação entre o urânio e o tório, decidiu-se alterar esta etapa realizando-se a separação entre o urânio e o tório pela técnica de troca iônica (KLUGE & LIESER, 1980) (item 1.3.3). A fonte para contagem alfa foi preparada por meio de uma eletrodeposição (TALVITIE, 1972; HALLSTADIUS, 1984; GARCÍA-TENORIO e col., 1986).

Após os testes e as adaptações, finalmente definiu-se o procedimento analítico utilizado neste trabalho, o qual será descrito a seguir:

- Pesar em balança analítica 0,5000 grama de amostra. Transferir esta massa para um béquer de teflon, acrescentar 1.000 μL do traçador ^{232}U , 500 μL do traçador ^{229}Th , e 10 mL de ácido nítrico concentrado.

- Aquecer em chapa elétrica, a aproximadamente 130°C , até a secura. Acrescentar 16 mL de água régia e evaporar até a secura. Acrescentar 10 mL de ácido fluorídrico e aquecer novamente até a secura. Em seguida, colocar 10 mL de ácido nítrico e evaporar. Finalmente, acrescentar 10 mL de ácido nítrico 8 M e evaporar. Repetir este último passo para garantir a eliminação de todo HF. Terminar com a amostra dissolvida em aproximadamente 10 mL de HNO_3 8 M. Caso ainda haja sólidos remanescentes, insistir com a digestão ácida até dissolver completamente. Se necessário, usar HClO_4 e H_3BO_3 a 3%, evaporar e finalizar em HNO_3 8M.

- Transferir esta solução para um funil de separação de 250 mL. Acrescentar 5 mL de tributilfosfato (TBP). Agitar muito bem, durante aproximadamente 3 minutos. Aguardar a separação das fases. Separar a fase aquosa. Acrescentar 10 mL de HNO_3 8 M, agitar novamente, aguardar e separar a fase aquosa. Repetir a lavagem com HNO_3 8 M. Os radionuclídeos de interesse, extraídos pelo TBP, ficam na fase orgânica. A fase aquosa deve ser desprezada.

Vale observar que esta metodologia permite a análise seqüencial dos isótopos de urânio e tório e, também, de polônio. Tendo-se tido o cuidado de manter a temperatura inferior a 80°C durante as evaporações, poder-se-ia ter guardado a fase aquosa dessa etapa

para posterior análise de polônio. Contudo, como não era de interesse deste trabalho efetuar tal análise, as evaporações foram levadas a cabo sob uma temperatura superior, pois a evaporação sob temperatura baixa dispenderia muito tempo.

- Acrescentar ao funil de separação 20 mL de xileno, que se mistura ao TBP. Juntar 10 mL de água destilada. Agitar bem por aproximadamente 3 minutos, aguardar a separação das fases e transferir a fase aquosa para um béquer. Efetuar mais duas lavagens com água destilada, repetindo o procedimento. Os isótopos de urânio e tório encontram-se na fase aquosa.

- A solução aquosa contendo urânio e tório é evaporada até a secura e redissolvida em meio HCl 9 M. Enquanto isso, a coluna de troca-iônica, preenchida até aproximadamente 10 cm de altura com resina aniônica DOWEX 1X8 (100-200 mesh) completando aproximadamente 8 cm³ de resina. Esta resina é condicionada em meio HCl 9 M, passando-se 50 mL desse ácido pela coluna.

- Em seguida, a solução ácida contendo urânio e tório é percolada pela coluna condicionada. Nessas condições, o urânio fica retido na resina, enquanto o tório é eluído. Lava-se a coluna com 50 mL de HCl 9 M. O efluente contendo tório vai para a chapa elétrica para ser evaporado. O urânio é eluído da coluna com 50 mL de HCl 0,5 M. As soluções contendo urânio ou tório são evaporadas até a secura.

- Os sólidos remanescentes são dissolvidos em 0,3 mL de H₂SO₄, 1 mL de Na₂SO₄ 0,3 M e aproximadamente 5 mL de água destilada. O pH é ajustado utilizando indicador azul de timol a 2% e adicionando NH₄OH gota a gota, sob agitação, até o indicador mudar para a coloração salmão (pH 2,0 a 3,0). Esta solução está pronta para ser eletrodepositada em disco polido de aço inox, sob corrente contínua de 1,0 a 1,2 mA e tensão de aproximadamente 10 V. A Figura 2.4 mostra o sistema de eletrodeposição utilizado. O tempo de eletrodeposição para o urânio é de 1 hora. Para o tório, é de 2 horas. Um minuto antes do término da eletrodeposição acrescenta-se 1 mL de NH₄OH.

- O disco com o depósito de urânio ou tório é lavado com água destilada e secado por poucos minutos sob uma lâmpada de infravermelho. Finalmente, a fonte preparada pode ser contada em um espectrômetro alfa de barreira de superfície.

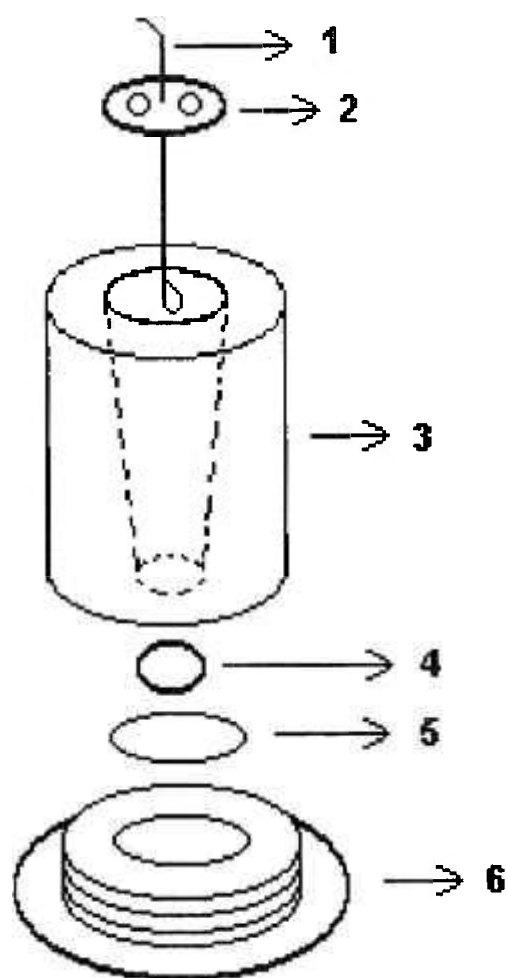
Todas as contagens foram feitas por 60.000 segundos. Para medir a radiação de fundo dentro da câmara, foi efetuada a contagem alfa da câmara vazia. Também foi contada a radiação de fundo da câmara contendo um disco de eletrodeposição limpo com outro disco com um branco da eletrodeposição. Os resultados de todas essas medidas mostraram uma radiação de fundo praticamente igual a zero nas regiões de interesse. A contagem periódica da radiação de fundo da câmara vazia é importante para verificar se a mesma não foi contaminada.

O rendimento químico foi calculado pela relação entre a atividade de traçador encontrada no final da análise e a atividade inicialmente adicionada. O rendimento químico obtido no procedimento analítico para o urânio variou entre 20% e 90%, e para o tório, entre 20% e 80%.

As resinas de troca-iônica devem ser recondicionadas para permitir sua reutilização. O recondicionamento das resinas em coluna foi feito passando-se (ABRÃO, 1972):

- 100 mL de água destilada;
- 50 mL de NaOH 3 N;
- 100 mL de água destilada;
- 50 mL de HNO₃ 6 M;
- 100 mL de água destilada;
- 50 mL de HCl 6 M, e
- 100 mL de água destilada.

Verificar se o pH está entre 5 e 6. Caso não esteja, passar água destilada até alcançar o pH requisitado.



- 1- anodo de platina
- 2- tampa da cela
- 3- cela cônica de lucite com fundo rosqueável
- 4- anel de borracha para vedação
- 5- disco de aço inoxidável polido
- 6- base de latão (catodo) com rosca

Figura 2.4 - Esquema do sistema de eletrodeposição utilizado na preparação das fontes contendo os isótopos de urânio ou tório para contagem alfa

A curva de calibração de energia em função do canal foi determinada para calcular as energias dos picos e, desta forma, identificar os radioisótopos de interesse. Essa curva foi construída a partir da contagem por 300 segundos de uma fonte tríplice calibrada de ^{239}Pu , ^{241}Am e ^{244}Cm , da *Amersham International*.

A partir das energias conhecidas de ^{239}Pu (5.156,6 keV), ^{241}Am (5.485,6 keV) e ^{244}Cm (5.804,8 keV), determinou-se a equação da reta, que tem a forma

$$E = 4,47c + 2,92, \quad (2.4)$$

onde:

E = energia (MeV), e

c = canal.

Esta curva de calibração foi determinada várias vezes durante o período de utilização do detetor, para conferência.

Para medir a eficiência de contagem do detetor foi utilizada uma fonte de ^{241}Am , certificada pela *Amersham International*, com atividade conhecida, contada por 300 segundos. A eficiência foi determinada pela relação

$$Ef = \frac{Rn}{A}, \quad (2.5)$$

onde:

Ef = eficiência de contagem (cps/dps);

Rn = taxa de contagem registrada (cps), e

A = atividade da fonte calibrada (Bq).

O valor encontrado para a eficiência foi de $(20,4 \pm 0,3)\%$.

Esta eficiência foi recalculada várias vezes durante o período de utilização do detetor para verificar sua constância.

A concentração de atividade dos isótopos de urânio e tório foi calculada segundo a expressão

$$A = \frac{C_n - C_b}{T_c \cdot E_f \cdot RQ \cdot Q} \quad (2.6)$$

onde:

A = concentração de atividade do radioisótopo na amostra (Bq/kg);

C_n = contagem do pico na região do isótopo;

C_b = contagem do branco na região considerada;

T_c = tempo de contagem (s);

E_f = eficiência de contagem (cps/dps);

RQ = rendimento químico, e

Q = quantidade de amostra (kg).

O limite inferior de detecção (LID) para a metodologia é calculado da seguinte maneira (USNRC, 1980; ALTSCHULER & PASTERNAK, 1963),

$$LID = \frac{4,66 \sqrt{C_b}}{T_c \cdot E_f \cdot RQ \cdot Q} \quad (2.7)$$

onde:

LID = limite inferior de detecção (Bq/L);

C_b = contagem do branco na região considerada;

T_c = tempo de medida (s);

E_f = eficiência de contagem (cps/dps);

RQ = rendimento químico;

Q = quantidade de amostra (L), e

4,66 = valor tabelado que corresponde a um risco pré-selecionado de que existe um certo nível de atividade na amostra, quando, na realidade, não existe, e de que não existe atividade presente na amostra, quando, na realidade, existe, considerando-se um nível de confiança de 95%.

O LID foi calculado a partir do espectro da medida do branco do processo analítico.

O branco do processo foi obtido aplicando-se toda a metodologia, exatamente da mesma maneira empregada para as amostras, a partir de um litro de água destilada.

A Tabela 2.2, abaixo, apresenta os valores obtidos para o LID.

Tabela 2.2 – Valores obtidos para o LID

Radionuclídeo	LID (mBq/L)
^{238}U	1,7
^{234}U	2,3
^{232}Th	1,7
^{230}Th	3,3
^{228}Th	4,6

2.5.4 Precisão e exatidão da análise dos isótopos de urânio e tório

A metodologia foi calibrada utilizando-se um padrão de referência da Agência Internacional de Energia Atômica. Utilizou-se uma amostra de sedimento (denominada S-313) contendo quantidades exatamente conhecidas de urânio e tório, certificadas pela AIEA, em concentrações próximas às encontradas nas amostras de rocha e fosfogesso analisadas, partindo aproximadamente da mesma massa. Este padrão de referência foi analisado em triplicata com a metodologia descrita, exatamente da mesma forma empregada para todas as amostras. Os resultados obtidos foram utilizados para calcular a precisão e a exatidão da metodologia.

O cálculo da precisão é dado pelo desvio padrão relativo e representa quanto o valor experimental varia em torno da média, o que serve de critério para julgar a reprodutibilidade da metodologia utilizada. O cálculo da exatidão é dado pelo erro relativo e representa quanto o valor experimental está afastado do valor referenciado.

A precisão obtida foi de 2,5% para o urânio e de 8,8% para o tório. A exatidão obtida foi de 0,7% para o urânio e de 13,5% para o tório. Estes resultados mostram que a metodologia utilizada tem alto nível de exatidão e reprodutibilidade.

2.6 Diagrama da metodologia

A Figura 2.5 apresenta o diagrama da metodologia utilizada para a determinação de ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K e isótopos de urânio e tório nas amostras analisadas.

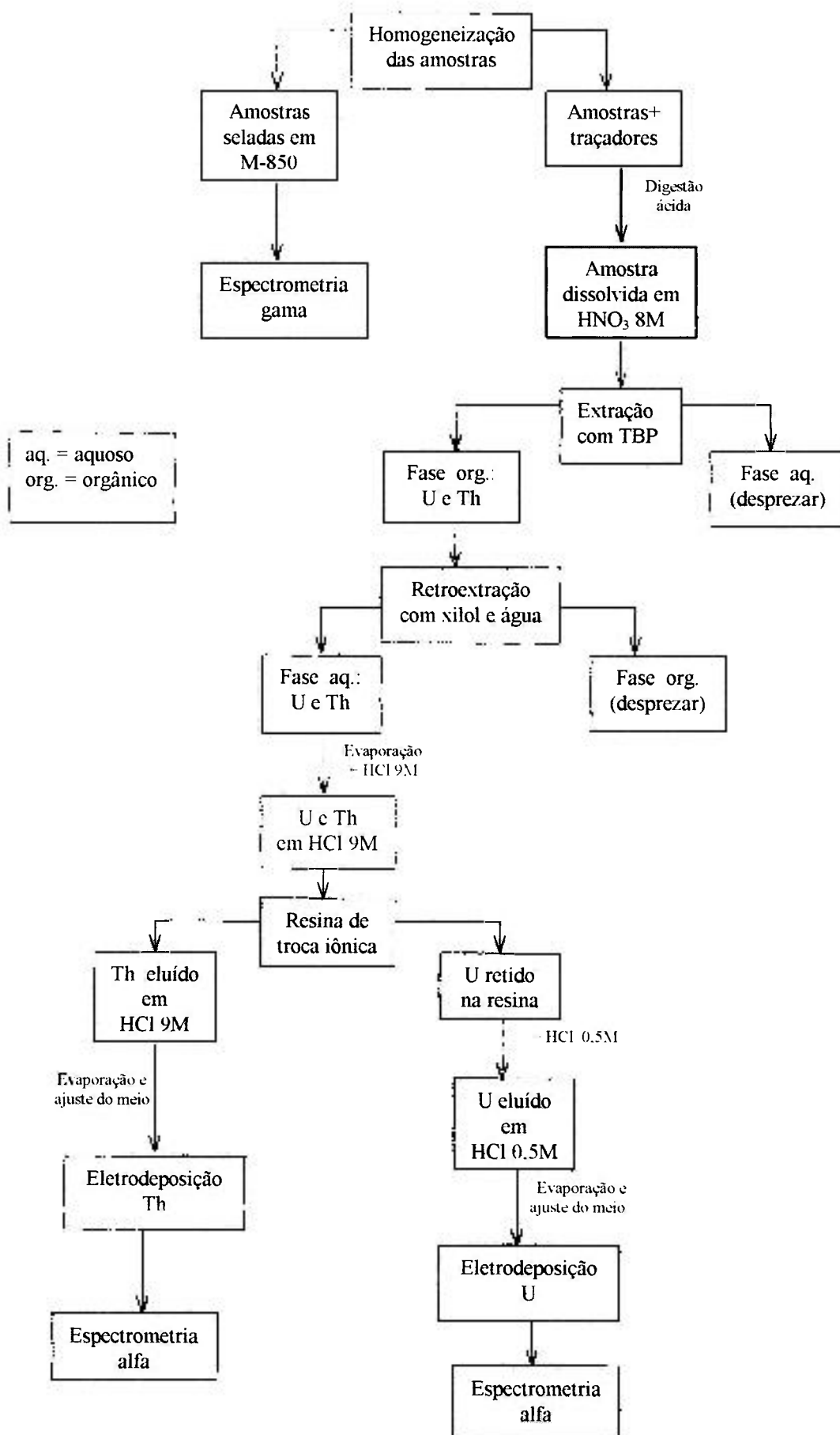


Figura 2.5 - Diagrama da metodologia

2.7 Materiais, equipamentos, reagentes e soluções

2.7.1 Materiais e equipamentos

Os materiais e equipamentos utilizados estão listados abaixo.

- * Balança eletrônica GEHAKA, BG4400
- * Balança analítica eletrônica METTLER, AE50
- * Estufa FANEM, 315-SE
- * Peneiras de 30 e 60 mesh GRANUTEST
- * Agitador PRODUTEST
- * Frascos Marinelli 850 mL
- * Centrífuga FANEM, 204-NE
- * Vidrarias e materiais gerais de laboratório
- * Milli-Q academic QGARD1
- * pipetas automáticas de 500 μ L PIPEMAT e de 1000 μ L JENCONS SEALPETTE
- * Chapa aquecedora QUIMIS, Q313A
- * Termômetro
- * Coluna de vidro de 1 cm de diâmetro e 20 cm de comprimento com reservatório de 100 mL confeccionada pelo IPEN
- * Resina DOWEX 1x8 (100 – 200 mesh) aniônica forte
- * Cella cônica de lucite para eletrodeposição com volume de 20 mL e área de deposição de 0,8 cm² com base de latão confeccionada pelo IPEN
- * Disco de aço inoxidável (tipo 304) polido de 25 mm de diâmetro e 0,4 mm de espessura
- * Politriz AROTEC, APL-4
- * Fio de platina de 1 mm de diâmetro
- * Lâmpada infravermelho
- * Fonte de tensão de 1 a 3 mA e 0 a 20 V, TECTROL, TC20-03
- * Detetor semiconductor de germânio hiperpuro (HPGe) EG&G ORTEC, GEM-15200

- * Fonte de alta tensão EG&G ORTEC, 659
- * Amplificador EG&G ORTEC, 572
- * Analisador multicanal EG&G ORTEC, 919-Spectrum MASTER
- * Espectrômetro alfa EG&G ORTEC, 576A, acoplado com detetor de barreira de superfície de 300 mm² de área ativa com espessura útil de silício de 100 micrômetros
- * Multiplexer EG&G ORTEC, 476-8
- * Analisador multicanal EG&G ORTEC, ADICAM *multichannel buffer* 918A
- * Vacuômetro EDWARDS PIRANI, 501
- * Sensor de vácuo EDWARDS, PR 10-k
- * Microcomputador
- * Impressora
- * Bomba de vácuo LEYBOLD-HERAEUS, DO2A
- * Indicador universal (pH 1 – 14)

2.7.2 Reagentes e soluções

Todas as soluções foram preparadas com água deionizada e todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. A seguir, estão listados os reagentes e as soluções utilizados.

- * Solução de traçador ²²⁹Th em meio HNO₃ 1 N, preparada no Departamento de Calibração e Dosimetria do IPEN
- * Solução de traçador ²³²U em meio H₂SO₄ 0,1 N, preparada no Departamento de Calibração e Dosimetria do IPEN
- * Solução padrão de ²³⁵U em meio HNO₃ 0,5 N, preparada no Departamento de Calibração e Dosimetria do IPEN
- * HNO₃ P.A.
- * HCl P.A.
- * HF P.A.

- * HClO_4 P.A.
- * H_2SO_4 P.A.
- * NH_4OH P.A.
- * Indicador azul de timol P.A.
- * Tributilfosfato (TBP) P.A.
- * Xilol P.A.
- * Solução de HNO_3 8 M
- * Solução de H_3BO_3 a 3%
- * Solução de HCl 9 M
- * Solução de HCl 0,5 M
- * Solução de Na_2SO_4 0,3 M
- * Solução de NaOH 3 M
- * Solução de HNO_3 6 M
- * Solução de HCl 6 M
- * Solução de azul de timol a 2%

3 Resultados e discussões

Neste capítulo, serão apresentados os resultados para todas as amostras analisadas conforme a metodologia descrita no Capítulo 2.

Foram analisadas dez amostras de fosfogesso e oito de rocha fosfática para determinação dos isótopos de urânio e de tório, além de ^{226}Ra e de ^{40}K . Por espectrometria gama foram também analisadas oito amostras de ácido fosfórico

Para ilustrar o formato dos espectros obtidos neste trabalho, as Figuras 3.1 e 3.2 mostram os espectros obtidos por espectrometria alfa de urânio e de tório, respectivamente. A Figura 3.3 apresenta o formato do espectro gerado por espectrometria gama.

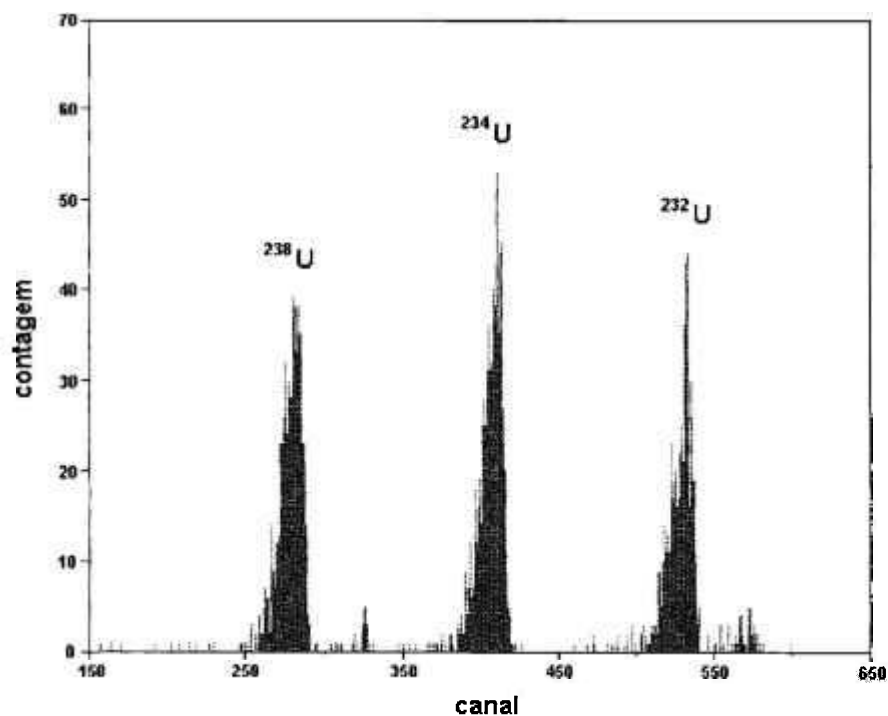


Figura 3.1 – Espectro alfa de urânio obtido neste trabalho

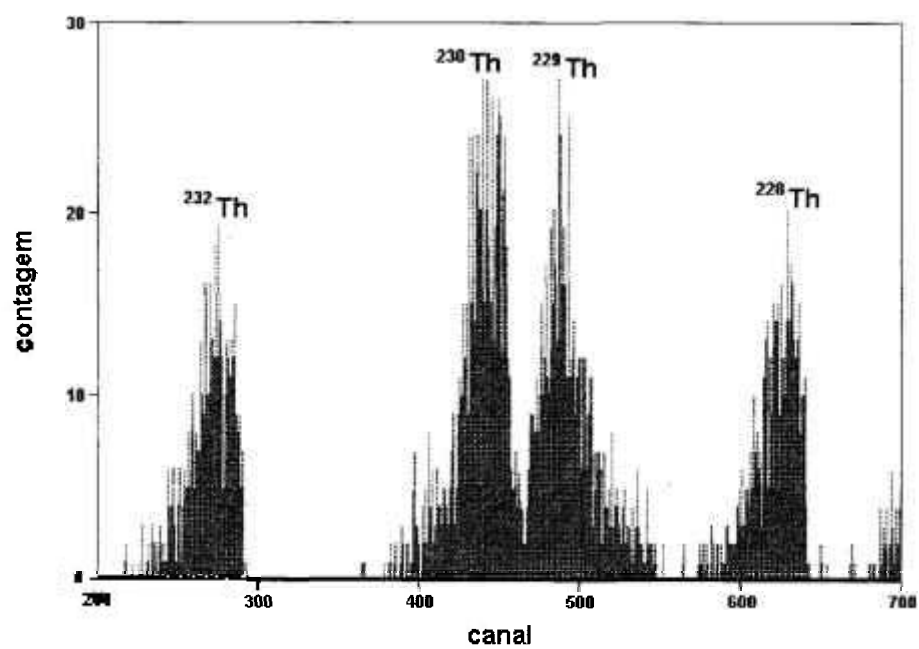
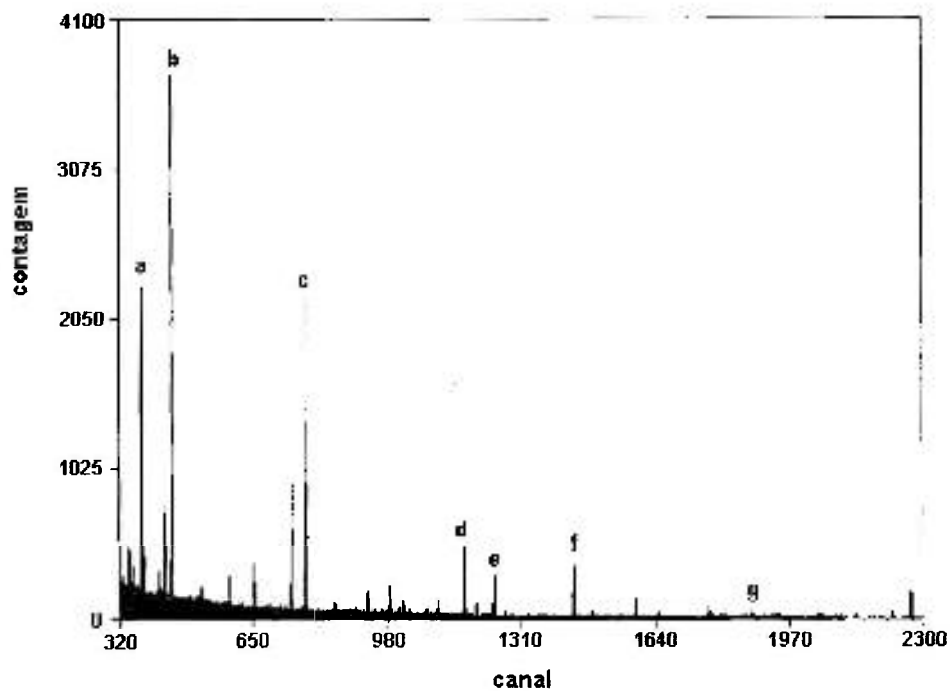


Figura 3.2 – Espectro alfa de tório obtido neste trabalho



a: ^{214}Pb (295,2 keV)	e: ^{228}Ac (969,9 keV)
b: ^{214}Pb (351,9 keV)	f: ^{214}Bi (1120,3 keV)
c: ^{214}Bi (609,3 keV)	g: ^{40}K (1460 keV)
d: ^{228}Ac (911,1 keV)	

Figura 3.3 – Espectro gama obtido neste trabalho.

Os resultados das análises feitas por espectrometria gama para a determinação de ^{226}Ra , ^{232}Th e ^{40}K nas amostras de rocha e fosfogesso em Bq/kg e de ácido fosfórico em Bq/L, das procedências A, B, C e D, encontram-se na Tabela 3.1, a seguir.

Tabela 3.1 - Resultados das análises por espectrometria gama das amostras de rocha fosfática e fosfogesso em Bq/kg e de ácido fosfórico em Bq/L

Amostra	^{226}Ra	^{232}Th	^{40}K
A1			
rocha fosfática	$(1,41 \pm 0,01) \cdot 10^3$	$(2,19 \pm 0,18) \cdot 10^2$	$(2,1 \pm 0,1) \cdot 10^1$
fosfogesso	$(7,14 \pm 0,01) \cdot 10^2$	$(1,48 \pm 0,01) \cdot 10^2$	$(2,4 \pm 0,0) \cdot 10^1$
ácido fosfórico	$< 1,7 \cdot 10^{-1}$	$< 5,9 \cdot 10^{-1}$	$< 4,2$
A2			
fosfogesso	$(7,29 \pm 0,01) \cdot 10^2$	$(1,85 \pm 0,07) \cdot 10^2$	$(1,2 \pm 0,4) \cdot 10^1$
A3			
rocha fosfática	$(7,98 \pm 0,02) \cdot 10^2$	$(2,77 \pm 0,01) \cdot 10^2$	$(2,7 \pm 0,5) \cdot 10^1$
fosfogesso	$(6,36 \pm 0,16) \cdot 10^2$	$(1,93 \pm 0,01) \cdot 10^2$	$(3,9 \pm 0,2) \cdot 10^1$
ácido fosfórico	$1,0 \pm 0,02$	$< 5,9 \cdot 10^{-1}$	$(1,7 \pm 0,04) \cdot 10^1$
B1			
rocha fosfática	$(1,37 \pm 0,01) \cdot 10^2$	$(2,04 \pm 0,09) \cdot 10^2$	$(2,1 \pm 0,5) \cdot 10^1$
fosfogesso	$(9,6 \pm 0,3) \cdot 10^1$	$(1,36 \pm 0,03) \cdot 10^2$	$(3,5 \pm 0,3) \cdot 10^1$
ácido fosfórico	$1,6 \pm 0,3$	$5,4 \pm 0,3$	$(1,7 \pm 0,4) \cdot 10^1$
B2			
rocha fosfática	$(1,50 \pm 0,01) \cdot 10^2$	$(3,48 \pm 0,01) \cdot 10^2$	$(4,1 \pm 0,0) \cdot 10^1$
fosfogesso	$(1,04 \pm 0,03) \cdot 10^2$	$(1,97 \pm 0,05) \cdot 10^2$	$< 4,2$
ácido fosfórico	$< 1,7 \cdot 10^{-1}$	$(3,0 \pm 0,8) \cdot 10^1$	$9,8 \pm 2,0$
B3			
rocha fosfática	$(1,29 \pm 0,01) \cdot 10^2$	$(2,24 \pm 0,03) \cdot 10^2$	$(2,6 \pm 0,0) \cdot 10^1$
fosfogesso	$(9,9 \pm 0,4) \cdot 10^1$	$(1,36 \pm 0,04) \cdot 10^2$	$(1,2 \pm 0,4) \cdot 10^1$
ácido fosfórico	$< 1,7 \cdot 10^{-1}$	$(2,5 \pm 0,8) \cdot 10^1$	$(1,7 \pm 0,7) \cdot 10^1$
C1			
rocha fosfática	$(4,10 \pm 0,06) \cdot 10^2$	$(3,13 \pm 0,07) \cdot 10^2$	$(2,3 \pm 0,0) \cdot 10^1$
fosfogesso	$(2,51 \pm 0,01) \cdot 10^2$	$(1,68 \pm 0,02) \cdot 10^2$	$(1,8 \pm 0,6) \cdot 10^1$
ácido fosfórico	$(6,8 \pm 1,7) \cdot 10^{-1}$	$< 5,9 \cdot 10^{-1}$	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^1$
C2			
rocha fosfática	$(4,06 \pm 0,01) \cdot 10^2$	$(2,68 \pm 0,04) \cdot 10^2$	$(2,5 \pm 0,1) \cdot 10^1$
fosfogesso	$(2,43 \pm 0,01) \cdot 10^2$	$(1,87 \pm 0,02) \cdot 10^2$	$< 4,2$
ácido fosfórico	$< 1,7 \cdot 10^{-1}$	$< 5,9 \cdot 10^{-1}$	$< 4,2$

Tabela 3.1 - Continuação

Amostra	^{226}Ra	^{232}Th	^{40}K
C3			
rocha fosfática	$(4,18 \pm 0,01) \cdot 10^2$	$(2,14 \pm 0,04) \cdot 10^2$	$4,8 \pm 0,4$
fosfogesso	$(3,01 \pm 0,04) \cdot 10^2$	$(1,64 \pm 0,05) \cdot 10^2$	$(1,7 \pm 0,2) \cdot 10^1$
ácido fosfórico	$(2,9 \pm 0,6) \cdot 10^{-1}$	$< 5,9 \cdot 10^{-1}$	$< 4,2$
D1			
fosfogesso	$(2,2 \pm 0,04) \cdot 10^1$	$6,8 \pm 1,1$	$< 4,2$

A tabela 3.2 mostra as médias dos resultados obtidos na Tabela 3.1, para as amostras de rocha e de fosfogesso, em cada procedência.

Tabela 3.2 - Médias das concentrações de atividade gama para as amostras de rocha e fosfogesso, por procedência, em Bq/kg

Procedência	Amostra	^{226}Ra	^{232}Th	^{40}K
A	rocha	1104 ± 433	248 ± 41	24 ± 4
	fosfogesso	693 ± 50	175 ± 24	25 ± 13
B	rocha	139 ± 11	259 ± 78	29 ± 10
	fosfogesso	100 ± 4	156 ± 35	24 ± 16
C	rocha	411 ± 6	265 ± 50	18 ± 11
	fosfogesso	265 ± 31	173 ± 12	18 ± 1

As concentrações de ^{226}Ra variaram bastante, dependendo da procedência, enquanto as concentrações de ^{40}K ficaram próximas ou pouco maiores do que o limite de detecção (4,2 Bq/kg). A rocha fosfática e o fosfogesso da procedência A mostraram as maiores concentrações de ^{226}Ra . Os menores valores foram observados para o fosfogesso da procedência D. Os resultados obtidos para ^{232}Th foram muito semelhantes para as procedências A, B e C. A variação das concentrações de atividade do ^{226}Ra (22-729 Bq/kg) e do ^{232}Th (7-197 Bq/kg) no fosfogesso brasileiro, embora sejam significativas, estão de acordo com os dados encontrados na literatura para o fosfogesso (ZIKOVSKY e KENNEDY, 1992; RUTHERFORD e col., 1994; OTHMAN e MAHROUKA, 1994; HULL e BURNETT, 1996). Os resultados obtidos para as medidas do ácido fosfórico ficaram sempre próximas ou abaixo dos limites inferiores de detecção.

Os resultados das análises feitas por espectrometria alfa para a determinação de ^{238}U , ^{234}U , ^{230}Th , ^{232}Th e ^{228}Th nas amostras de rocha e de fosfogesso em Bq/kg, das procedências A, B, C e D, encontram-se na Tabela 3.3, abaixo.

Tabela 3.3 - Resultados das análises por espectrometria alfa das amostras de rocha fosfática e fosfogesso em Bq/kg

Amostra	^{238}U	^{234}U	^{230}Th	^{232}Th	^{228}Th
A1					
rocha	$(1,48 \pm 0,13)10^3$	$(1,71 \pm 0,33)10^3$	$(1,56 \pm 0,04)10^3$	$(2,40 \pm 0,30)10^2$	$(2,14 \pm 0,20)10^2$
fosfog.	$(3,5 \pm 0,3)10^1$	$(3,8 \pm 0,3)10^1$	$(7,29 \pm 0,94)10^2$	$(1,29 \pm 0,2)10^2$	$(1,08 \pm 0,11)10^2$
A2					
fosfog.	$(4,7 \pm 0,4)10^1$	$(5,4 \pm 0,3)10^1$	$(4,5 \pm 0,4)10^1$	$(1,34 \pm 0,42)10^2$	$(1,22 \pm 0,42)10^2$
A3					
rocha	$(7,76 \pm 1,01)10^2$	$(8,38 \pm 1,08)10^2$	$(8,52 \pm 0,40)10^2$	$(3,06 \pm 0,01)10^2$	$(2,96 \pm 0,24)10^2$
fosfog.	$(4,5 \pm 1,2)10^1$	$(5,1 \pm 1,3)10^1$	$(5,01 \pm 1,96)10^2$	$(1,80 \pm 0,16)10^2$	$(1,74 \pm 0,54)10^2$
B1					
rocha	$(1,48 \pm 0,24)10^2$	$(1,58 \pm 0,21)10^2$	$(2,74 \pm 0,35)10^2$	$(2,00 \pm 0,24)10^2$	$(1,23 \pm 0,05)10^2$
fosfog.	$(1,3 \pm 0,2)10^1$	$(1,7 \pm 0,2)10^1$	$(1,29 \pm 0,45)10^2$	$(5,4 \pm 0,4)10^1$	$(4,7 \pm 0,4)10^1$
B2					
rocha	$(1,87 \pm 0,14)10^2$	$(2,05 \pm 0,14)10^2$	$(2,07 \pm 0,03)10^2$	$(3,94 \pm 0,32)10^2$	$(4,41 \pm 0,04)10^2$
fosfog.	$(2,2 \pm 0,9)10^1$	$(3,1 \pm 0,9)10^1$	$(1,93 \pm 0,04)10^2$	$(1,71 \pm 0,09)10^2$	$(1,69 \pm 0,05)10^2$
B3					
rocha	$(1,58 \pm 0,03)10^2$	$(1,70 \pm 0,01)10^2$	$(1,84 \pm 0,01)10^2$	$(2,65 \pm 0,19)10^2$	$(2,83 \pm 0,04)10^2$
fosfog.	$(1,5 \pm 0,3)10^1$	$(1,9 \pm 0,2)10^1$	$(4,7 \pm 0,3)10^1$	$(5,7 \pm 0,8)10^1$	$(7,5 \pm 0,1)10^1$
C1					
rocha	$(4,62 \pm 0,11)10^2$	$(5,08 \pm 0,39)10^2$	$(5,49 \pm 0,50)10^2$	$(3,40 \pm 0,12)10^2$	$(3,10 \pm 0,06)10^2$
fosfog.	$(6,8 \pm 0,4)10^1$	$(7,4 \pm 0,5)10^1$	$(3,27 \pm 0,01)10^2$	$(2,05 \pm 0,07)10^2$	$(2,07 \pm 0,09)10^2$
C2					
rocha	$(3,55 \pm 0,49)10^2$	$(3,88 \pm 0,60)10^2$	$(4,76 \pm 0,14)10^2$	$(3,11 \pm 0,06)10^2$	$(3,02 \pm 0,05)10^2$
fosfog.	$(2,3 \pm 0,1)10^1$	$(2,6 \pm 0,1)10^1$	$(2,73 \pm 0,29)10^2$	$(1,82 \pm 0,37)10^2$	$(1,84 \pm 0,37)10^2$

Tabela 3.3 - Continuação

Amostra	^{238}U	^{234}U	^{230}Th	^{232}Th	^{228}Th
C3					
rocha	$(4,85\pm 0,17)10^2$	$(5,38\pm 0,15)10^2$	$(5,56\pm 0,75)10^2$	$(2,50\pm 0,17)10^2$	$(2,33\pm 0,44)10^2$
fosfog.	$(3,1\pm 0,7)10^1$	$(3,7\pm 0,2)10^1$	$(3,29\pm 0,72)10^2$	$(1,59\pm 0,04)10^2$	$(2,09\pm 0,24)10^2$
D1					
fosfog.	$(1,1\pm 0,2)10^1$	$(1,3\pm 0,1)10^1$	$(1,5\pm 0,1)10^1$	6,6±1,1	$(2,0\pm 0,2)10^1$

A Tabela 3.4 mostra as médias dos resultados obtidos na Tabela 3.3, para as amostras de rocha e de fosfogesso de cada procedência.

Tabela 3.4 - Médias dos das concentrações de atividade alfa para as amostras de rocha e de fosfogesso, por procedência, em Bq/kg

Procedência	Amostra	^{238}U	^{234}U	^{230}Th	^{232}Th	^{228}Th
A	rocha	1128±498	1274±617	1206±501	273±47	255±58
	fosfogesso	42±6	48±8	560±149	148±28	135±35
B	rocha	164±20	178±24	222±47	286±99	282±159
	fosfogesso	17±5	22±8	123±73	94±67	97±64
C	rocha	434±69	478±79	527±44	300±46	282±42
	fosfogesso	41±24	46±25	310±32	182±23	200±14

As concentrações dos isótopos da série do urânio variaram bastante dependendo da procedência, enquanto as concentrações dos isótopos da série do tório variaram em menor grau, por procedência. A rocha fosfática da procedência A apresentou as maiores concentrações para ^{238}U , ^{234}U e ^{230}Th . Já as concentrações de ^{232}Th e de ^{228}Th , nas amostras de rocha fosfática, mantiveram sempre a mesma ordem de grandeza. Os resultados obtidos para ^{232}Th e para ^{228}Th foram muito semelhantes para as procedências A, B e C.

A porcentagem do radionuclídeo que migrou da rocha para o fosfogesso foi calculada por lote, a partir dos resultados obtidos para o ^{226}Ra (Tabela 3.1) e para os isótopos de urânio e tório (Tabela 3.3). Estes cálculos consideram uma razão de massa

rocha: fosfogesso ideal, aproximadamente igual a 1:1,7, respeitando a estequiometria da reação que ilustra o processo de formação do fosfogesso (reação 1.1). O valor médio, por procedência, das porcentagens dos radionuclídeos que fracionaram para o fosfogesso é apresentado na tabela 3.5. Contudo, sabe-se que a essa reação não ocorre de forma ideal e a parcela de materiais que não reagiram pode introduzir erros significativos, os quais não foram levados em conta nestes cálculos. Portanto, as porcentagens devem ser entendidas como estimativas aproximadas, que servem apenas para indicar a tendência do comportamento de cada radionuclídeo, para cada fabricante.

Tabela 3.5 – Estimativas aproximadas dos radionuclídeos que migraram para o fosfogesso, para cada procedência

	^{226}Ra	^{238}U	^{234}U	^{230}Th	^{232}Th	^{228}Th
A	107%	6%	6%	79%	92%	90%
B	122%	18%	21%	94%	56%	58%
C	110%	16%	16%	100%	103%	120%

Observando os resultados apresentados nas Tabelas 3.1 e 3.3 pode-se evidenciar um equilíbrio radioativo aproximado entre os membros das séries do urânio e do tório nas amostras de rocha. Também pode-se observar a ruptura deste equilíbrio após o fracionamento dos radionuclídeos no fosfogesso. Esta ruptura também fica clara na Figura 3.4, que mostra as atividades de ^{226}Ra , ^{230}Th , ^{232}Th , e ^{238}U nas amostras de fosfogesso em função das amostras de rocha correspondentes.

A Figura 3.4 apresenta coeficientes de correlação muito bons para ^{226}Ra , ^{230}Th e ^{232}Th , evidenciando um comportamento bem definido na distribuição destes radionuclídeos no fosfogesso.

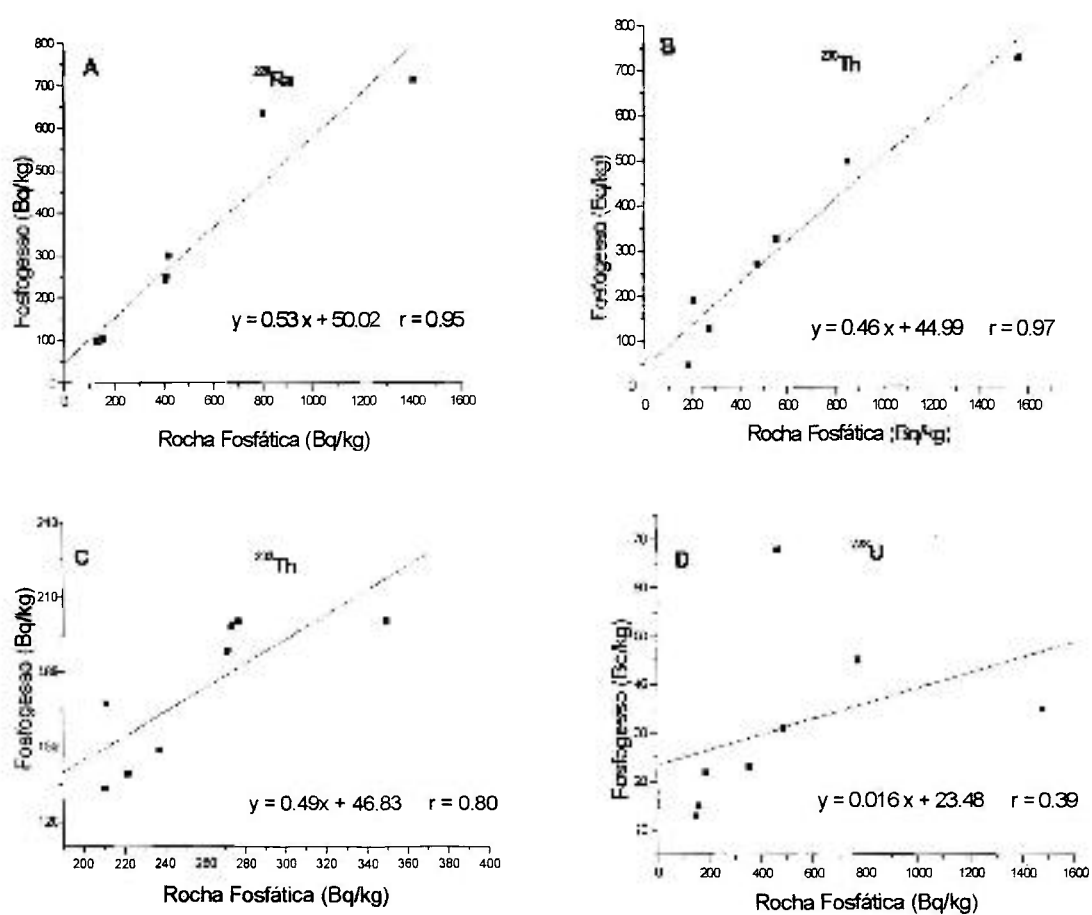


Figura 3.4 - Atividades de ^{226}Ra (A), ^{230}Th (B), ^{232}Th (C) e ^{238}U (D) nas amostras de fosfogesso em função das amostras de rocha correspondentes

Através dos coeficientes angulares apresentados nos gráficos (A, B e C) componentes da Figura 3.4, pode-se obter a porcentagem aproximada do isótopo que vai da rocha para o fosfogesso, considerando uma razão de massa rocha:fosfogesso ideal. Quando os dados são ajustados desta forma, de acordo com o gráfico A, o resultado indica que 90% do rádio 226 é distribuído no fosfogesso. Isso significa que a grande maioria do rádio fica no fosfogesso. O restante é possivelmente liberado com os sólidos suspensos contidos no ácido fosfórico. Desta forma, as atividades de rádio no fosfogesso que sai do processo são direta e previsivelmente proporcionais às atividades de rádio na rocha que entra no processo. Isto indica que a incorporação do rádio no fosfogesso é primariamente controlada pela quantidade daquele elemento existente na rocha.

Esta tendência pode estar relacionada com o fato de que o rádio possui comportamento químico semelhante ao do cálcio nestes sistemas (LARDINOYE e col., 1982; ROESSLER, 1988) e pode coprecipitar na forma de uma fase desconhecida ou em solução sólida com o $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ROESSLER, 1990). Outra hipótese é a de que o rádio seja incluído na radiobarita (BaSO_4 contendo Ra ou Ba,SrSO_4) (MOISSET, 1988 e 1990; RUTHERFORD e col., 1994). O rádio também pode ser adsorvido em materiais orgânicos (FERGUSON, 1985). Embora as posições ocupadas pelo rádio no fosfogesso não estejam bem caracterizadas, demonstra-se claramente pelos estudos de ROESSLER e col. (1978) e LARDINOYE e col. (1982), e também pelos resultados apresentados neste trabalho que, virtualmente, todo o rádio existente na rocha fosfática vai para o fosfogesso.

Analogamente ao ajuste citado anteriormente para obter a porcentagem aproximada do isótopo que fraciona o fosfogesso, através dos coeficientes angulares dos gráficos da Figura 3.4, o comportamento do ^{230}Th mais o ^{232}Th , gráficos B e C, mostra que 80% desse elemento vai para o fosfogesso. Tal fracionamento do tório parece depender das condições químicas e/ou físicas do processo utilizado em cada indústria. Isso está de acordo com o fato de o tório ser bastante insolúvel e ter uma cinética de adsorção tão rápida que até o tório, produzido por decaimento do urânio em sistemas naturais, é imediatamente hidrolizado e adsorvido pelo sólido mais próximo.

No gráfico D, da Figura 3.4, o teor de ^{238}U no fosfogesso apresenta um coeficiente de correlação (0,39) muito ruim em relação ao teor presente na rocha. O urânio encontrado no fosfogesso pode estar simplesmente relacionado ao excesso do minério que não reagiu, ficando incorporado à fase sólida, e/ou à supersaturação e reprecipitação da fluorapatita, o que se sabe ocorrer nos processos de produção. O urânio dissolvido é comumente incorporado na fase ácida na forma de complexos de fosfato, sulfato e fluoreto de urânio. O urânio tetravalente que existe na rocha é oxidado a U^{6+} durante o processo de acidulação, e os íons urânio são preferencialmente complexados com fosfatos.

As atividades de ^{232}Th no fosfogesso e na rocha fosfática foram analisadas com espectrometria alfa e também gama. Os resultados obtidos com tais técnicas foram comparados na Figura 3.5, a seguir.

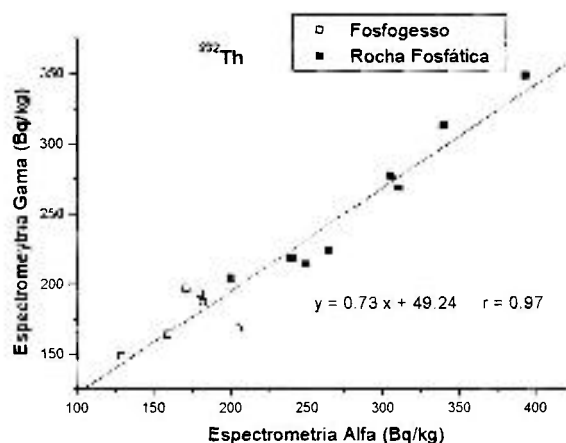


Figura 3.5 – Atividades obtidas para ^{232}Th por espectrometria gama em função de atividades correspondentes obtidas por espectrometria alfa

O coeficiente de correlação relativamente bom (0,97) e o coeficiente angular (0,73) indicaram que ambas as metodologias apresentaram resultados representativos no intervalo de atividades investigado. O espalhamento observado nos pontos da Figura 3.5 pode ser devido às quantidades de amostra limitadas (em torno de 500 mg de rocha ou de fosfogesso) para a espectrometria alfa em relação às quantidades muito maiores utilizadas na espectrometria gama (em torno de 600g de fosfogesso e 1400g de rocha).

4 Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

4.1 Conclusões

Neste trabalho, houve o desenvolvimento de uma metodologia eficaz e sensível para quantificar radionuclídeos no fosfogesso, que propiciou a análise de isótopos de urânio e tório através da combinação de técnicas conhecidas de extração com TBP, resinas de troca iônica e espectrometria alfa, além da análise de ^{226}Ra , ^{232}Th e ^{40}K por espectrometria gama. A metodologia utilizada, descrita no Capítulo 2, foi muito satisfatória e adequada à proposta do trabalho, tendo atendido a todos os objetivos. A confiabilidade da análise por espectrometria gama foi certificada pelas intercomparações feitas ao longo do trabalho. O método radioquímico, juntamente com a espectrometria alfa, também mostraram-se apropriados, apresentando precisão de 2,5% para urânio e 8,8% para tório, com exatidão de 0,7% para urânio e 13,5% para tório.

A técnica empregada para determinar ^{232}Th por espectrometria gama a partir de seu produto de decaimento ^{228}Ac foi comprovadamente satisfatória. Tais medidas foram comparadas com os resultados de ^{232}Th obtidos por espectrometria alfa e mostraram-se compatíveis.

Observando-se os vários resultados atestados dentre os fabricantes analisados, as amostras de rocha e fosfogesso da procedência A foram as que apresentaram as maiores concentrações de atividade de ^{226}Ra , seguidas das amostras da procedência C. Na rocha, as maiores concentrações dos membros da série do urânio foram aquelas encontradas nas amostras da procedência A. Os resultados de ^{232}Th foram da mesma ordem de grandeza para os fabricantes A, B e C. Já a procedência D apresentou concentrações consideravelmente menores para todos os radionuclídeos analisados.

Os resultados apresentados para a rocha fosfática confirmaram um equilíbrio radioativo aproximado na série do urânio, com atividades comparáveis entre o pai, ^{238}U , e seus produtos de decaimento, ^{234}U , ^{230}Th e ^{226}Ra . O mesmo ocorreu com o ^{232}Th e seu filho, ^{228}Th . Durante o processamento químico da rocha, este equilíbrio foi rompido significativamente e os radionuclídeos foram redistribuídos entre os produtos da reação. No fosfogesso, verificou-se atividades de ^{226}Ra e ^{230}Th muito maiores do que as de seus membros da mesma série, ^{238}U e ^{234}U . Isso comprovou claramente o rompimento do equilíbrio que havia na rocha e evidenciou o fracionamento do ^{226}Ra e do ^{230}Th (série do urânio) para o fosfogesso.

A razão $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ manteve-se próxima à unidade (entre 0,8 e 1,3) para todas as amostras analisadas. A título de comparação, esta razão isotópica é equivalente àquela encontrada em sedimentos. Segundo MARTIN e col. (1978) e SCOTT (1982), em sedimentos não contaminados por ^{232}Th e seus filhos é freqüente encontrar quocientes de atividades $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ em torno da unidade. A constância dessa razão isotópica em todas as amostras de rocha, e também de fosfogesso, mostrou um comportamento muito coerente e, conseqüentemente, resultados confiáveis já que, na rocha, tais isótopos estão em equilíbrio aproximado e, após a digestão ácida, ambos serão encontrados no fosfogesso, pois pertencem ao mesmo elemento químico e, portanto, apresentam o mesmo comportamento durante o processo. O mesmo pode-se afirmar para as razões $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, as quais ficaram sempre muito próximas ao valor médio de 1,1 para todas as amostras de rocha e de fosfogesso analisadas.

Durante a acidulação da rocha, a grande maioria do ^{226}Ra , em torno de 90%, foi fracionada para o fosfogesso. Este resultado concordou com a hipótese previamente esperada, segundo a qual o rádio deveria acompanhar o cálcio por serem elementos de comportamento químico semelhante.

As atividades de ^{226}Ra no fosfogesso produzido mostraram-se proporcionais à quantidade presente na rocha que estava entrando no processo, indicando que a incorporação desse elemento no fosfogesso foi preferencialmente controlada pela quantidade pré-existente na rocha. As condições da reação e os outros reagentes utilizados no processo pareceram não ter influência significativa nessa incorporação do rádio, tendo sido a rocha a principal fonte de ^{226}Ra no fosfogesso.

As concentrações de atividade de ^{226}Ra na rocha fosfática variaram de 129 a 1410 Bq/kg, com relação às procedências analisadas. No fosfogesso, as concentrações de atividade de ^{226}Ra variaram de 22 a 714 Bq/kg. As maiores concentrações daquele radioisótopo, tanto na rocha como também no fosfogesso, foram aquelas atestadas nas amostras da procedência A.

Embora o fracionamento do tório tenha se mostrado mais variável, neste trabalho, a figura 3.4(B e C) indicou que aproximadamente 80% do tório foi para o fosfogesso.

A concentração de atividade de ^{232}Th na rocha variou entre 200 e 394 Bq/kg, e no fosfogesso, entre 7 e 197 Bq/kg. Para o ^{228}Th , as concentrações variaram entre 123 e 441 Bq/kg na rocha, e entre 20 e 209 Bq/kg no fosfogesso. As concentrações obtidas para o ^{230}Th variaram entre 184 e 1560 Bq/kg na rocha, e entre 15 e 729 Bq/kg no fosfogesso.

De acordo com os resultados apresentados, o rádio concentrou-se no fosfogesso, e o tório também seguiu a mesma tendência. Já as atividades de urânio no fosfogesso não apresentaram uma correlação significativa (Figura 3.4D) com as atividades de urânio na rocha. O fracionamento do urânio para o fosfogesso ficou, aproximadamente, entre 4% e 20%, demonstrando que tal elemento não exibiu a tendência de concentrar-se no fosfogesso. Sendo assim, pode-se afirmar que o urânio dissolvido tende a incorporar-se ao ácido fosfórico. Essas conclusões estão em acordo com a literatura (ROESSLER e col., 1979; ROESSLER, 1990; RAYA, 1995; HULL e BURNETT, 1996).

A concentração de atividade de ^{238}U na rocha variou entre 148 e 1480 Bq/kg, e no fosfogesso, entre 11 e 68 Bq/kg. Para o ^{234}U , as concentrações variaram entre 158 e 1710 Bq/kg na rocha, e entre 13 e 74 Bq/kg no fosfogesso.

Enquanto as concentrações de rádio e tório variaram nos limites de um intervalo grande para os produtores analisados, o ^{40}K apresentou concentrações sempre baixas (próximas ao limite inferior de detecção) e, portanto, não pôde ser considerado como um elemento crítico, ou cujo aumento de concentração devido ao processo fosse significativo.

Os resultados obtidos para o ácido fosfórico mostraram sempre concentrações muito baixas ou menores do que o limite inferior de detecção para os radionuclídeos analisados. Tais valores de ^{226}Ra e ^{232}Th encontrados nas medidas do ácido fosfórico confirmaram a tendência destes elementos de fracionar para o fosfogesso.

4.2 Sugestões para trabalhos futuros

Como a maior parte do urânio concentra-se no ácido fosfórico, sugere-se, para trabalhos futuros, avaliar tais concentrações. Também é possível estudar os métodos, a relação custo-benefício e a viabilidade da recuperação do urânio do ácido fosfórico com a finalidade de reaproveitá-lo para a indústria nuclear ou para a purificação daquele ácido. Outra possibilidade é recuperar o urânio como subproduto do processamento das rochas fosfáticas para a produção de superfosfato triplo, porque a concentração de urânio naquele tipo de fertilizante tende a ser ainda maior.

Também pode ser uma opção interessante avaliar as quantidades de radionuclídeos que acompanham os fertilizantes fosfatados, bem como o aumento da radioatividade nos solos devido ao uso de tais fertilizantes na agricultura. Seguindo esta proposição, pode-se complementar tal possibilidade de estudo com a avaliação das formas pelas quais esses radionuclídeos atingem o homem e o meio ambiente.

Em trabalhos futuros, é possível examinar quais radionuclídeos contribuem para a dose recebida pelas pessoas que têm qualquer contato com a indústria de ácido fosfórico e fertilizantes fosfatados, e também quantificar tal dose para concluir qual a sua importância. Além disto, pode-se estudar o impacto ambiental gerado por esse tipo de indústria e, particularmente, pelas pilhas de fosfogesso, além de formas para reduzir tal impacto.

Como o rádio concentra-se de forma significativa no fosfogesso, vale pesquisar qual a importância de seu produto de decaimento, o radônio, para a contribuição da dose recebida pelas pessoas que têm contato com tal material, inclusive considerando os possíveis destinos dados ao fosfogesso.

Outra proposta para trabalhos futuros é aprofundar o estudo do tório e do rádio, em especial no que diz respeito à sua lixiviação da pilha de fosfogesso para o meio ambiente.

É importante salientar que os resultados aqui apresentados quanto às concentrações de atividade dos isótopos de urânio e tório em amostras de rocha fosfática e de fosfogesso nacionais são inéditos. Os trabalhos encontrados na literatura, até o momento, referem-se à determinação de ^{226}Ra , ^{232}Th e ^{40}K por espectrometria gama. Entretanto, a meia-vida bastante longa dos isótopos de urânio e tório faz com que sejam importantes para a proteção radiológica. Em particular, os resultados obtidos para o ^{230}Th são relevantes devido à sua alta radiotoxicidade e ao fato de que esse elemento se concentra cerca de 80% no fosfogesso.

Finalmente, pode-se afirmar com segurança que os dados apresentados neste trabalho são de grande importância, sob seu aspecto radiológico, para as pesquisas que objetivam a viabilização da utilização e/ou purificação do fosfogesso. Igualmente, tais resultados certamente importam às pesquisas que têm como objetivo a possível criação de uma regulamentação brasileira para oficializar e facilitar tal utilização.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - ABRÃO, A. *Operações de troca iônica*. São Paulo, IEA, 1972.
- 2 - ALTSHULER, B.; PASTERNAK, B. Estatistical mesures of lower limit of detection of a radioactivity counter. *Health Physics*, v.9, 1963.
- 3 - AMARAL, E.C.S.; GODOY, J.M.; ROCHEDO, E.R.R.; VASCONCELLOS, L.M.H.; PIRES DO RIO, M.A. The environmental impact of the uranium industry: is the waste rock a significant contributor? *Radiation Protection Dosimetry*, v.22, n.3, p.165-171, 1988.
- 4 - ARMAN, A.; SEALS, R.K. A preliminary assessment utilization alternatives for phosphogypsum. In: THIRD INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON PHOSPHOGYPSUM. *Proceedings...* Orlando, Fla.: FIPR pub. n°01-060-083, v.2, 1990. p.562-575.
- 5 - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Amostragem de minério nuclear*. 1º Projeto de Norma n°20:05.001.001, 1990.
- 6 - AVERITT, D.W.; GLIKSMAN, J.E. Free water in phosphogypsum. *Fert. Res.*, v.24, p.57-62, 1990.
- 7 - BECKER, P. Phosphates and phosphoric acid: raw materials, technology and economics of the wet process. *Fert. Sci. Technol. Ser.*, v.6, 1989. 2.ed.: Marcel Dekker, Inc., New York. p. 752.
- 8 - BERISH, C.W. Potencial environmental hazards of phosphogypsum storage in central Florida. In: THIRD INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON PHOSPHOGYPSUM. *Proceedings...* Orlando, Fla.: FIPR pub. n°01-060-083, v.2, 1990. p.1-29.

- 9 - BURNETT, W.C.; HULL, C.D. Problems and possible remedies concerning NORM in by-product gypsum produced by the phosphate industry. In: HEALTH PHYSICS SOCIETY MEETING, Scottsdale, Arizona, 1996.
- 10 - BURNETT, W.C.; SCHULTZ, M.K.; HULL, C.D. Radionuclide flow during the conversion of phosphogypsum to ammonium sulfate. *J. Environ. Radioactivity*, 1996.
- 11 - CAMARGO, I.M.C. *Determinação da concentração dos isótopos naturais de urânio e tório em amostras de água*. São Paulo: 1994. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
- 12 - COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. *Diretrizes básicas de radioproteção*. 1988. (CNEN NE 3.01).
- 13 - DAMASCENO, E.C.; LIMA, J.R.B. Aproveitamento de resíduos da indústria de mineração: o fosfogesso gerado pela solubilização de concentrados fosfático. In: 3o CONGRESSO ITALO BRASILIANO DI INGEGNERIA MINERARIA, 26-27 Settembre, Verona, 1994. p.229-230.
- 14 - FERGUSON, F. *Phosphogypsum*. Report for the European Economic Commission, Final Report to the Directorate General: DG XI for the Environmental Consumer Protection and Nuclear Safety, May. 1985. (C/F UNIDO 15/533 I.S.)
- 15 - GARCÍA-TENORIO, R.; GARCIA-LÉON, M.; MADURGA, G.; PIAZZA, C. Preparación de muestras de actínidos y Ra para espectrometría alfa por el método de electrodeposición. *Anales de Física Serie B*, v.82, p.238, 1986.

- 16 - GERMAIN, P.; LECLERC, G.; SIMON, S. Distribution of ^{210}Po in *Mytilus edulis* and *Fucus vesiculosus* along the channel coast of France; influence of industrial releases in the Seine River and estuary. *Radiation Protection Dosimetry*, v.45, p.257-260, 1992.
- 17 - GLINDER, J.E. *The radiochemistry of uranium*. Washington, NAS-NRC, 1962.
- 18 - GODOY, J.M.O. Determination of ^{226}Ra e ^{228}Ra in gypsum. *Ciência e Cultura*, v.41, n.1, p.86-87, 1989.
- 19 - GUIMOND, R.J. Radium in fertilizers. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (IAEA). *The environmental behaviour of radium*. (Technical reports series, 310). Vienna, 1990.
- 20 - HABASHI, F. The recovery of uranium from phosphate rock; progress and problems. In: SECOND INTERNATIONAL CONGRESS ON PHOSPHORUS COMPOUNDS. *Proceedings...* Boston, MA, 1980. p.629.
- 21 - HABASHI, F. Uranium in phosphate rock. *Montana Bureau of Mines and Geology*, special publication 52, 1970.
- 22 - HALLSTADIUS, L. A method for electrodeposition of actinides. *Nucl. Instrum. Methods*, v.223, p.226-238, 1984.
- 23 - HEIJDE, H.B. van der; KLIJN, P.-J.; PASSCHIER, W.F. Radiological impacts of the disposal of phosphogypsum. *Radiation Protection Dosimetry*, v.24, n.1/4, p.419-423, 1988.
- 24 - HULL, C.D.; BURNETT, W.C. Radiochemistry of Florida phosphogypsum. *J. Environ. Radioactivity*, v.32, n.3, p.213-238, 1996.

- 25 - HYDE, E.K. *The radiochemistry of thorium*, Washington, NAS-NRC, 1960. (NAS-NS 3004).
- 26 - INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION.
Recommendations of the International Commission on Radiological Protection. Pergamon press, 1990. (ICRP publication 60).
- 27 - KEREN, R.; SHAINBERG, I. Effect of dissolution rate on the efficiency of industrial and mined gypsum in improving infiltration of sodic soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, v.45, p.103-107, 1981.
- 28 - KLUGE, E.; LIESER, K.H. Separation of thorium, protactinium and uranium by ion exchange and extraction. *Radiochimica Acta*, v.27, p.161-171, 1980.
- 29 - KÖSTER, H.W.; MARWITZ, P.A.; BEGER, G.W.; WEERS, A.W. van; HAGEL, P.; NIEUWENHUIZE, J. ²¹⁰Po, ²¹⁰Pb, ²²⁶Ra in aquatic ecosystems and polders, anthropogenic sources, distribution and enhanced radiation doses in the Netherlands. *Radiation Protection Dosimetry*, v.45, p.715-719, 1992.
- 30 - KRAEMER, T.F.; CURWICK, P.B. Radium isotopes in the lower Mississippi River. *J. Geophys. Res.*, v.96, p.2797-2806, 1990.
- 31 - LARDINOYE, M.H.; WETERINGS, K.; BERG, W.B. van der Unexpected Ra-226 buildup in wet phosphoric acid plants. *Health Physics*, v.42, p.503-514, 1982.
- 32 - LEDERER, C.M.; SHIRLEY, V.S. *Table of isotopes*. 7th edition, 1978.
- 33 - LEHR, J.R.; McCLELLAN, G.H. A revised laboratory reactivity scale for evaluating phosphate rocks for direct application. *Bull. Y-43*, TVA, Muscle Shoals, AL, 1972.

- 34 - LINDEKEN, C.L. Radiological considerations of phosphogypsum utilization in agriculture. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON PHOSPHOGYPSUM. *Proceedings...* Lake Buena Vista, Fla., 1980. BORRIS, D.P.; BOODY, P.W. (Eds.). Florida Institute of Phosphate Research. p.459-480.
- 35 - LINDEKEN, C.L.; COLES, D.G. The radium-226 content of agricultural gypsums. In: MOGHISSI, A.; CARTER, M.; BARKER, R. (Eds.). *Radioactivity in consumer products*. [S.l.], 1978. No. NUREG/CP-0001: U.S. Regulatory Commission Report. p.369-375.
- 36 - MALAVOLTA, E. *Manual de química agrícola: adubos e adubação*. 3.ed., São Paulo, 1981.
- 37 - MARTIN, J.M.; NIJAMPURKAR, V.N.; SALVADORI, F. Uranium and thorium isotopes behaviour in estuarine systems. In: GOLDBERG, E.D. (Ed.). *Biogeochemistry of estuarine sediments*. Paris, 1978. UNESCO. p.111-127.
- 38 - MAY, A.; SWEENEY, J.W. Assessment of environmental impacts associated with phosphogypsum in Florida. In: KUNTZE, R.A. (Ed.). *The chemistry and technology of gypsum*. ASTM Special technical publication: n°861, 1984. p.116-139.
- 39 - MAZZILLI, B.; SAUEIA, C.H.R. Implicações radiológicas da utilização de fosfogesso como material de construção. *Ambiente Construído*, v.2, p.17-22, 1997.
- 40 - McDONALD, P.; COOK, G.T.; BAXTER, M.S. Natural and anthropogenic radioactivity in coastal regions of the U.K.. *Radiation Protection Dosimetry*, v.45, p.707-710, 1992.

- 41 - MILLER, R.L.; SUTCLIFFE, H. Effects of three phosphate industrial sites on ground-water quality in central Florida, 1979-1980. *U.S. Geological Survey Water Resources Investigations Report*, v.83, n.4256, p.184, 1984.
- 42 - MOISSET, J. Location of radium in phosphogypsum and improved process for removal of radium from phosphogypsum. In: SECOND INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON PHOSPHOGYPSUM. *Proceedings...* Miami, Florida, 1988. LLOYD, G.M. (Ed.). Florida Institute of Phosphate Research. p.303-318.
- 43 - MOISSET, J. Complete removal of radium from phosphogypsum. In: THIRD INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON PHOSPHOGYPSUM. *Proceedings...* Bartow, Florida, 1990. CHANG, W.F. (Ed.). Florida Institute of Phosphate Research. p.181-196.
- 44 - OLSZEWSKA-WASIOLEK, M. Estimates of the occupational radiological hazard in the phosphate fertilizers industry in Poland. *Radiation Protection Dosimetry*, v.58, n.4, p.269-276, 1995.
- 45 - OTHMAN, I.; MAHROUKA, M. Radionuclide content in some building materials in Syria and their indoor gamma dose rate. *Radiation Protection Dosimetry*, v.55, p.299-304, 1994.
- 46 - PENNDERS, R.H.J.; KÖSTER, H.W.; LEMBRECHTS, J.F. Characteristics of ^{210}Po and ^{210}Pb in effluents from phosphate-producing industries: a first orientation. *Radiation Protection Dosimetry*, v.45, p.737-740, 1992.
- 47 - PESSEDA, L.C.R.; NASCIMENTO FILHO, V.F.; DE NADAI, E.A.; FERRAZ, E.S.B. Determinação de Ra-226 e Th-232 em amostras de fosfatos naturais, gessos industriais e solos superficiais por espectrometria gama. In: 2o CONGRESSO GERAL DE ENERGIA NUCLEAR, 24-29 de abril, 1988. *Proceedings...*

- 48 - RAYA, J.P.B. *Aplicaciones de la espectrometría gamma y alfa al estudio del impacto radiactivo producido por industrias no nucleares. Sevilla*. 1995. Tese (Doutoramento) – Universidad de Sevilla.
- 49 - ROESSLER, C.E. Control of radium in phosphate mining, beneficiation, and chemical processing. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (IAEA). *The environmental behaviour of radium. Vienna*, 1990. v.2. p.270-279.
- 50 - ROESSLER, C.E. Radiological assessment of the application of phosphogypsum to agricultural land. In: SECOND INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON PHOSPHOGYPSUM. *Proceedings...* Miami, Florida, 1988. LLOYD, G.M. (Ed.). Florida Institute of Phosphate Research. p.5-23.
- 51 - ROESSLER, C.E. The radiological aspects of phosphogypsum. In: SEMINAR ON PHOSPHOGYPSUM. Miami, Florida, 1984. Institute of Phosphate Research. p.11-36.
- 52 - ROESSLER, C.E.; SMITH, Z.A.; BOLCH, W.E.; PRINCE, R.J. Uranium and radium-226 in Florida phosphate materials. *Health Physics*, v.37, p.269-277, 1979.
- 53 - ROESSLER, C.E.; WETHINGTON, J.A.; BOLCH, W.E. Radioactivity of lands and associated structures. *Natural Radioactivity Studies*, v.3, p.56-98, 1978.
- 54 - RUTHERFORD, P.M.; DUDAS, M.J.; SAMEK, R.A. Environmental impacts of phosphogypsum. *The Science of the Total Environment*, 1994.
- 55 - SCOTT, M.R. The chemistry of U- and Th- series nuclides in rivers. In: IVANOVICH, M.; HARMON, R.S. (Eds.). *Uranium series disequilibrium: applications to environmental problems*. 1982. Clarendon Press, Oxford.

- 56 - SENES CONSULTANTS LIMITED. *An analyses of the major environmental and health concerns of phosphogypsum tailings in Canada and methods for their reduction*. Ontario Min. Environ. and Environ. Canada, 1987.
- 57 - SILVA, L.H.C.; ROSA, R.; GODOY, M.L.; TADDEI, M.H.T.; AMARAL, E.C.S. A radioatividade no fosfogesso. In: 11o ENFIR / 4o ENAN, 18-22 de agosto, 1997, MG, Brasil. *Proceedings...*
- 58 - TALVITIE, N.A. Electrodeposition of actinides for alpha espectralmetric determination. *Analytical Chemistry*, v.44, n.2, p.280-283, 1972.
- 59 - UNITED NATIONS SCIENTIFIC COMMITTEE ON THE EFFECTS OF ATOMIC RADIATION (UNSCEAR). *Sources, effects and risks of ionizing radiations*. New York, United Nations, 1993.
- 60 - UNITED STATES NUCLEAR REGULATORY COMMISSION. *Radiological effluent and environmental monitoring at uranium mills*. April, 25, 1980. (Regulatory Guide 4.14).
- 61 - VICK, S.G. Rehabilitation of a gypsum tailings embankment. In: CONFERENCE ON THE GEOTECHNICAL DISPOSAL OF SOLID WASTE MATERIAL. *Proceedings...* Ann Arbor, M.I., 1977. p.679-714.
- 62 - ZIKOVSKY, L.; KENNEDY, G. Radioactivity of building materials available in Canada. *Health Physics*, v.63, p.449-452, 1992.